

## CONDUCTIVE PATTERN MATERIAL, METAL PARTICULATE PATTERN MATERIAL, AND PATTERN FORMATION METHOD

**Publication number:** JP2004056106 (A)

**Publication date:** 2004-02-19

**Inventor(s):** KANO TAKEYOSHI; KAWAMURA KOICHI

**Applicant(s):** FUJI PHOTO FILM CO LTD

**Classification:**

**- international:** *G03F7/40; G03F7/20; H05K3/10; G03F7/40; G03F7/20; H05K3/10;* (IPC1-7): H05K3/10; G03F7/20; G03F7/40

**- European:**

**Application number:** JP20030146125 20030523

**Priority number(s):** JP20030146125 20030523; JP20020154289 20020528

### Abstract of **JP 2004056106 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a conductive pattern material of high conductivity and wide application, a metal particulate pattern material, having a metal particulate absorption region of superior durability, into which metal particulates are dispersed in high concentration, and to provide a pattern formation method by which they are manufactured in a simple process of high productivity. ; **SOLUTION:** After a pattern comprising hydrophilic/hydrophobic regions is formed on a surface of a substrate, metal ions or metal salt is added to the hydrophilic region. Then the metal ion or that in the metal salt is reduced to form a metal thin film or the metal particulate absorption region, thereby the conductive pattern material or the metal particulate pattern material is constituted. The pattern formation method comprises a step for forming the pattern comprising the hydrophilic/hydrophobic regions on the surface of the substrate; a step for adding the metal ion or the metal salt to the formed hydrophilic region; and a step for reducing the metal ion or that in the metal salt and then depositing a metal to form a metal (particulate) film pattern. ; COPYRIGHT: (C)2004,JPO

.....

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-56106

(P2004-56106A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H05K 3/10	H05K 3/10 Z	2H096
G03F 7/20	G03F 7/20 501	2H097
G03F 7/40	G03F 7/40 521	5E343

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2003-146125 (P2003-146125)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成15年5月23日 (2003.5.23)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(31) 優先権主張番号	特願2002-154289 (P2002-154289)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(32) 優先日	平成14年5月28日 (2002.5.28)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	加納 丈嘉 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性パターン材料、金属微粒子パターン材料及びパターン形成方法

## (57) 【要約】

【課題】導電性が高く、応用範囲の広い導電性パターン材料及び金属微粒子が高密度に分散され、耐久性に優れる金属微粒子吸着領域を有する金属微粒子パターン材料、さらに、これらを、生産性が高く、簡易な工程により作製可能であるパターン形成方法を提供する。

【解決手段】基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させた後、親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させ、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜或いは金属微粒子吸着領域を形成してなる導電性パターン材料又は金属微粒子パターン材料。

基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる工程と、形成された親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させる工程と、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属を析出させ、金属（微粒子）膜パターンを形成する工程と、を有するパターン形成方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させた後、親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させ、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜を形成してなる導電性パターン材料。

## 【請求項2】

基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる工程と、  
形成された親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させる工程と、  
該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜を形成する工程と、  
を有する導電性パターン形成方法。

10

## 【請求項3】

前記金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜を形成する工程の後、  
該金属薄膜を形成した基材を100～400℃に加熱する加熱工程を有する、請求項2に記載の導電性パターン形成方法。

## 【請求項4】

基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させた後、親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させ、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子吸着領域を形成してなる金属微粒子パターン材料。

## 【請求項5】

基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる工程と、  
形成された親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させる工程と、  
該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属微粒子を析出させ、金属微粒子吸着領域を形成する工程と、  
を有する金属微粒子パターン形成方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性パターン材料及び金属微粒子パターン材料、及び、それらのパターン形成方法に関し、詳細には、基材上に銀、銅などの金属薄膜や金属微粒子領域を形成してなる、電気配線材料、電磁波防止膜、磁性膜などに有用な、高密度で、耐久性及び生産性に優れる、導電性パターン材料、金属微粒子パターン材料及びそれらのパターン形成方法に関する。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、種々の導電性パターン材料が配線基板の形成などに使用されている。これらの代表的なものは、絶縁体上に真空蒸着などの公知の方法により形成された薄膜の導電性材料を設け、それをレジスト処理し、パターン露光により予め作成したレジストの一部を除去し、その後、エッチング処理を行なって所望のパターンを形成するものであり、少なくとも4つの工程を必要とし、ウエットエッチング処理を行う場合には、その廃液の処理工程も必要となるため、複雑な工程をとらざるをえなかった。

40

また、他のパターン形成方法としては、フォトレジストを用いた導電性パターン材料なども知られている。この方法は、フォトレジストポリマーを塗布したり、ドライフィルム上のフォトレジストを貼付した基材を、任意のフォトマスクを介してUV露光し、格子状などのパターンを形成する方法であり、高い導電性を必要とする電磁波シールドの形成に有用である。

近年、マイクロマシンの開発の進行や超LSIの一層の小型化に伴い、これらの配線構造もナノ単位の微細なものを要求されるようになってきており、従来の金属エッチングでは微細化に限界があり、また、細線部の加工中の断線なども懸念される。

## 【0003】

また、このような連続的な金属薄膜のみならず、特定の領域に選択的に金属微粒子を吸着

50

ませてなる金属微粒子パターンも注目されている。

近年、高度情報化社会の発展に伴って、電子機器の発展にはめざましいものがあるが、特に、高度情報化社会の発展を支えているコンピュータ技術の発展には、半導体LSIの高集積化はもちろんのこと、磁気ディスクの高記録密度化も大きな要因を占めている。磁気ディスクの高記録密度化には、磁気特性媒体層の極少欠陥化、高い平滑性が求められている。これらの目的に対し、現在では、基材表面に磁気特性を有する金属微粒子が分散した膜が利用されており、更にはその金属微粒子をパターン化することで記録容量が上がるということが知られている。即ち、金属微粒子吸着領域をパターン状に設けることもまた重要性を増しているが、このような記録密度の向上に即応する微細な金属微粒子パターン形成も、前記金属薄膜パターンと同様の問題を有しており、微細で解像度の高い金属微粒子パターンを形成することも困難であった。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、導電性が高く、応用範囲の広い導電性パターン材料及び導電性パターン形成方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、電磁波シールドの如く、高い導電性と任意のパターン形成を必要とする材料の形成に適する導電性パターン材料及び導電性パターン形成方法を提供することにある。

また、本発明のさらなる目的は、金属微粒子が高密度に分散され、その密着性及び耐久性に優れた金属微粒子分散層が所望のパターン状に形成された金属微粒子吸着層を有する薄膜を提供することであり、さらに、上記特性を有する金属微粒子パターンを、生産性が高く、簡易な工程により作製可能である金属微粒子パターンの作成方法を提供することにある。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、基板表面に形成された親／疎水性領域からなるパターンの親水性領域部分に金属イオン又は金属塩を付与させた後、かかる金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元するという単純なプロセスで、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料は、基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させた後、親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させ、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させ、所望により加熱して金属薄膜を形成するか、又は、前記還元により金属微粒子を析出させ、金属微粒子吸着領域を形成してなることを特徴とする。

30

本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料に好適に適用される、基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる方法（パターン形成方法）の代表的なものとしては、以下に示す3つの方法が挙げられる。

一つ目のパターン形成方法として、自己組織化単分子膜を用いる方法が挙げられる。この方法は、界面活性分子を含む有機溶剤に基材を浸漬したときに自発的に形成される分子集合体を利用するもので、光リソグラフィ法などによるパターン形成が可能である。

40

二つ目のパターン形成方法として、マイクロコンダクトプリント法がある。これは、弾力性のあるポリジメチルシロキサンスタンプを用い、チオール溶液をインキとして金基材に接触させて単分子膜のパターンを作成するという方法である。

更に、三つ目のパターン形成方法として、エネルギー付与により支持体表面に直接結合し得る化合物を用い、その化合物により親／疎水性領域を形成する方法がある。この化合物を用いた方法は、更に、以下に示す第1～3の態様に大別することができる。

【0007】

支持体表面に直接結合し得る化合物を用いるパターン形成方法の第1の態様としては、支持体上に、熱、酸又は射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物を該

50

支持体表面に直接結合している高分子化合物含有層を、親／疎水性領域が形成されるパターン形成層として有するものが挙げられる。かかる高分子化合物含有層の形成に用いられる、熱、酸又は射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物は、熱、酸又は射線により親疎水性が変化する官能基を側鎖に有する高分子化合物であることが好ましく、この高分子化合物が、高分子鎖の末端で直接共有結合により前記支持体表面に結合されている直鎖状高分子化合物、高分子鎖の末端で幹高分子化合物を介して共有結合により該支持体表面に結合されている直鎖状高分子化合物などの如く、支持体表面に直接結合した表面グラフト重合体であることが好ましい態様である。

また、支持体表面に直接結合し得る化合物を用いるパターン形成方法の第2の態様としては、支持体上に、重合性基を有する親水性化合物を該支持体表面に接触させ、画像様に射線の照射を行うことにより該支持体表面に親水性化合物が直接結合してなる親水性パターン層をパターン形成層として有するものを挙げることができる。

10

更に、支持体表面に直接結合し得る化合物を用いるパターン形成方法の第3の態様としては、支持体上に、光熱変換物質及びバインダーを含有する感光層と、該感光層表面に親水性基を有する高分子化合物が直接結合してなる親水性層と、からなる親水性パターン形成層を有するものを挙げることができる。

#### 【0008】

本発明の導電性パターン形成方法、及び、金属微粒子パターン材料は、基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる工程と、形成された親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させる工程と、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜又は金属微粒子吸着領域を形成する工程と、を有する。ここで、導電性パターンを形成するにあたっては、金属イオンの還元工程の後に、100～400℃の温度範囲での加熱工程を有していてもよい。

20

#### 【0009】

本発明において、支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第1の態様を用いた場合、支持体表面に、熱、酸又は射線により親疎水性が変化する官能基（以下、適宜、極性変換基と称する。）を有する高分子化合物の表面の極性に依りて、露光を含む射線照射或いは加熱などのエネルギーを付与した領域、又は、エネルギーを付与しない領域が親水性領域となる高分子化合物含有層が得られるため、デジタルデータに基づく高解像度のパターンを得ることができる。

30

支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第2の態様を用いた場合においても同様に、パターン形成の際、支持体表面に重合性基を有する親水性化合物を接触させ、画像様に射線の照射を行って支持体表面に活性点を設け、そこに重合性基を有する化合物を結合させることで親水性パターン層の形成を行なうため、露光、加熱などのエネルギーの付与パターンに依りて高解像度のパターンを得ることができる。

支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第3の態様を用いた場合においては、その表面に対し射線の照射することにより、その照射領域の感光層及び親水性層からなる親水性パターン形成層にアブレーションを生じさせることで、パターン形成するため、デジタルデータに基づく高解像度のパターンを得ることができる。

ここで、本発明における「アブレーション」とは、射線の照射によるエネルギー及びその光エネルギーが、感光層に含有される光熱変換物質の作用で変換された熱エネルギーにより、感光層が、溶融、分解、揮発、燃焼等により除去されることを意味する。

40

#### 【0010】

前記第1の態様において用いられる極性変換基を有する高分子化合物は、例えば、その末端で直接又は幹高分子化合物を介して支持体に結合しており、また、第2の態様において用いられる親水性化合物も露光などにより支持体上に直接結合することになる。更に、第3の態様においても、親水性層が、その下層となる感光層との間で直接結合することになる。このようにして支持体（又は、下層となる感光層を含む支持体）に直接結合してなる親水性領域を備えるパターン形成層には、その親水性領域に配線を形成するための金属イオン又は金属塩が付与され、かかる金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元すること

50

で金属が析出し、連続的な金属薄膜や当該領域中に金属微粒子が分散して吸着された金属微粒子吸着領域が形成されるため、その金属薄膜或いは金属微粒子吸着領域は、高い強度と耐摩耗性を示すことになり、連続的な金属層の形成による配線が形成された部分についても同様に、高い強度と耐摩耗性を示すものである。

その結果、薄層であっても、高強度な金属薄膜又は金属微粒子吸着パターンの形成が可能であり、金属塩が極性変換基にイオンの吸着し、吸着した分子は単分子膜に近い状態で強固に固定されるため、薄層で、且つ、高強度な金属領域となり、当該金属領域が連続層となった場合には、断線のない微細な配線パターンを形成し得るものと考えられる。

#### 【0011】

本発明において、金属イオン及び／又は金属塩を付与する方法としては、(1)親水性であり、かつ、酸性基を有する化合物からなる親水性領域に金属イオンを吸着させる方法、(2)ポリビニルピロリドンなどのように金属塩に対し親和性の高い化合物からなる親水性領域に、金属塩、又は、金属塩を含有する溶液を含浸させる方法、(3)親水性領域に、金属塩を含有する溶液、又は、金属塩が溶解した溶液を含浸させる方法、に大別される。なお、前記(3)の態様によれば、親水性領域を形成している化合物が正の電荷を有していても、必要な金属イオン又は金属塩を付与することができる。

特に、本発明は、支持体表面に直接結合し得る化合物を用いた三つ目のパターン形成方法を用いた場合に、極性変換基、或いは、親水性の官能基は、運動性の高いグラフト鎖構造を有するため、一般的な架橋高分子膜に金属塩を吸着させる場合に比較して、吸着速度が極めて早く、単位面積当たりに吸着し得る金属イオン又は金属塩の量が多くなるという特徴を有する。

このため、連続的な金属薄膜層を形成するように金属吸着量を制御したり、高密度の金属微粒子吸着層を加熱して隣接する金属微粒子間を融着して連続的な金属層を形成した場合には、微細な配線パターンを形成することができ、このような配線が形成されれば、金属間に存在する空隙により導電性が妨げられたり、断線したりすることがない。本発明の導電性パターン材料では、微細な配線の形成性を維持しながらも、パターン形成層を薄くして、一層の高感度化を図ることが可能であると共に、パターン形成層を構成する化合物が支持体と直接化学結合する機能を有するため、薄層であっても耐久性に優れるという利点がある。また、同様の作用により本発明の金属微粒子パターン材料もまた、金属微粒子吸着層が薄層であっても耐久性に優れるという利点を有することになる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料について詳細に説明する。

本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料は、基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させた後、親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させ、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜或いは金属微粒子吸着領域を形成してなる。

この中でも、基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる方法（パターン形成方法）として、以下に示す3つがある。従って、本発明においては、以下に示す3つの方法により親水性及び／又は疎水性領域からなるパターンが形成されるものを「基板」と称する。

#### 【0013】

一つ目のパターン形成方法として、自己組織化単分子膜を用いる方法が挙げられる。この方法は、界面活性分子を含む有機溶剤に基材を浸漬したときに自発的に形成される分子集合体を利用するもので、光リソグラフィ法などによるパターン形成が可能である。自己組織化単分子膜としては、例えば、有機シラン化合物と $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基材との組合せや、アルコールやアミンと白金基材との組合せ、更には、チオールと金基材との組合せが挙げられる。この自己組織化単分子膜の詳細は、Crock S 著、J. Am. Chem. Soc., 1995、117、5875に記載されている。

自己組織化単分子膜によるパターン形成方法をより詳細に説明する。まず、金基材表面に、ジアセチレンユニットを有するチオール（具体的には、下記に示す構造）を用いて自己組織化単分子膜を形成する。その単分子膜に、パターン露光することにより、露光部では架橋反応が進行して不溶化する。その後、単分子膜を電気化学的に還元すると、架橋していない部分だけ基材から剥離するので、親／疎水性のパターンが得られる。

【0014】

【化1】



10

【0015】

二つ目のパターン形成方法として、マイクロコンダクトプリント法がある。これは、弾力性のあるポリジメチルシロキサン（PDMS）のスタンプを用い、チオール溶液をインキとして金基材に接触させて単分子膜のパターンを作成するという方法である。このマイクロコンダクトプリント法の詳細は、Whiteseedes 著、Andrew. Chem. Inse. Ed., 1998, 37, 550 に記載されている。

マイクロコンダクトプリント法によるパターン形成方法をより詳細に説明する。まず、フォトリソグラフで形成した  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Si}$  のパターン上に、ポリジメチルシロキサンを重合させることで、パターン状の凹凸を有するスタンプを作製する。このスタンプに、1-カルボキシデカンチオール（ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ ）を含む溶液をインキとして用い、金基材上に接触させることで、親／疎水性のパターンが得られる。

20

【0016】

三つ目のパターン形成方法として、エネルギー付与により支持体表面に直接結合し得る化合物を用い、その化合物により親／疎水性領域を形成する方法がある。なお、後述するように、親水性領域に金属イオン又は金属塩を付与させ、該金属イオン又は該金属塩中の金属イオンを還元させて金属薄膜を形成する際の、金属イオンや金属塩の吸着性、金属薄膜の密着性などの観点から、基板表面に親／疎水性領域からなるパターンを形成させる方法としては、この三つ目のパターン形成方法が特に好ましい。

30

【0017】

この化合物を用いた三つ目のパターン形成方法は、更に、以下に示す第1～3の態様に大別することができる。かかる第1～3の態様は、単に機械的強度を有する役割の他に、パターンを形成する際に用いられる各種の機能を有する支持体上に、親／疎水性領域が形成されるパターン形成層が設けられた構造を有する。第1の態様は、支持体上に、熱、酸又は射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物を該支持体表面に直接結合している高分子化合物含有層をパターン形成層として備えるものである。

第2の態様は、支持体上に、重合性基を有する親水性化合物を支持体上に接触させ、画像様に射線の照射を行うことにより該支持体表面に親水性化合物が直接結合してなる親水性パターン層をパターン形成層として備えるものである。

40

第3の態様は、支持体上に、光熱変換物質及びバインダーを含有する感光層と、該感光層表面に親水性基を有する高分子化合物が直接結合してなる親水性層と、からなる親水性パターン形成層を備えるものである。

【0018】

<支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第1の態様>以下、本発明に用いられる支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第1の態様について説明する。

第1の態様は、支持体上に、熱、酸又は射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物を該支持体表面に直接結合している高分子化合物含有層をパターン形成層と

50

して備えるものである。

#### 【0019】

##### 〔表面グラフト重合〕

第1の態様に係るパターン形成層は、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いて作成される。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

#### 【0020】

本態様を実現するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版（株）発行、P135には表面グラフト重合法として光グラフト重合法、フラスマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS（株）、竹内監修、1999、2発行、P203、P695には、 $\gamma$ 線、電子線などの放射線照射グラフト重合法が記載されている。

光グラフト重合法の具体的方法としては、特開平10-296895号公報及び特開平11-119418号公報に記載の方法を使用することができる。

#### 【0021】

高分子化合物鎖の末端が直接に化学的に結合された表面グラフト層を作成するための手段としてはこれらの他、高分子化合物鎖の末端にトリアルコキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基などの反応性官能基を付与し、これと支持体表面に存在する官能基とのカップリング反応により形成することもできる。

なお、本態様における支持体表面とは、その表面に、極性変換基を有する高分子化合物の末端が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合する機能を有する表面を示すものであり、支持体自体がこのような表面特性を有するものであってもよく、また該支持体上に別途中間層を設け、該中間層がこのような特性を有するものであってもよい。

#### 【0022】

また、極性変換基を有する高分子化合物鎖の末端が幹高分子化合物を介して化学的に結合された表面を作成するための手段としては、支持体表面の官能基とカップリング反応し得る官能基を幹高分子化合物の側鎖に付与し、グラフト鎖として親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物鎖を組み込んだグラフト高分子化合物を合成し、この高分子と下層表面官能基とのカップリング反応により形成することもできる。

#### 【0023】

次に、本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料に用いられる、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基（極性変換基）について説明する。本発明における極性変換基は、（A）熱又は酸により親疎水性が変化するタイプと、（B）放射線（光）により親疎水性が変化するタイプと、がある。

#### 【0024】

##### 〔（A）熱又は酸により親疎水性が変化する官能基〕

まず、（A）熱又は酸により親疎水性が変化する官能基について説明する。

（A）熱又は酸により親疎水性が変化するタイプの極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

#### 【0025】

##### 〔（A）熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基〕

（A）熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

これらの官能基の有用な例は、特開平10-282672号公報に記載のアルキルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652488、WO92/9934記載のアルコキシアルキルエステル、H. Itoら著、Macromolecules, Vol. 21, PP. 1477記載のセブチルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げる

10

20

30

40

50



ことができる。

【0026】

また、角岡正弘著、「表面」vol. 138 (1995), PP. 874記載のイミノスルホネート基、角岡正弘著、Polymer Preprints, Japan vol. 46 (1997), PP. 2045記載のβケトンスルホン酸エステル類、山岡亞夫著、特開昭63-257750号のニトロベンジルスルホネート化合物も挙げることができるが、これらの官能基に限定される訳ではない。

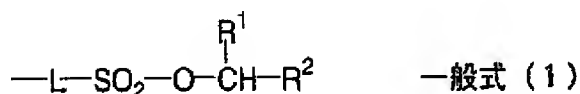
これらのうち、特に優れているのは下記に示される2級のアシルスルホン酸エステル基、3級のカルボン酸エステル基、及び下記に示されるアルコキシアルキルエステル基である。

【0027】

本発明において、熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れている2級のアシルスルホン酸エステル基としては、下記一般式(1)で表されるものである。

【0028】

【化2】



【0029】

(一般式(1)式中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は置換若しくは非置換アルキル基を表す。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。)

【0030】

前記一般式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換アリール基を表し、また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が置換若しくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、セブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1から25までのものが好適に用いられる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が置換若しくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビレニル基など炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0031】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、セブチルオキシカルボニル基、p-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；セブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；セブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェ

ニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、 $R^1$ 、 $R^2$  が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

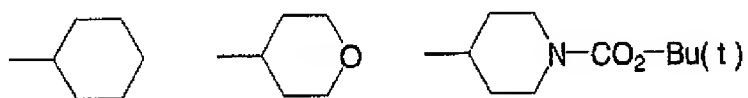
【0032】

上記の $R^1$ 、 $R^2$ としては、経時安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、より具体的には、アルコキシ基、カルボニル基、アルコシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換されたアルキル基、若しくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などのアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 P P mよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 P P mよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換されたアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CH R^1 R^2$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

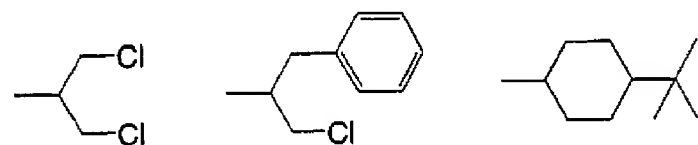
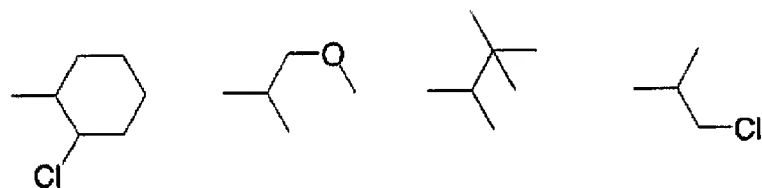
10

【0033】

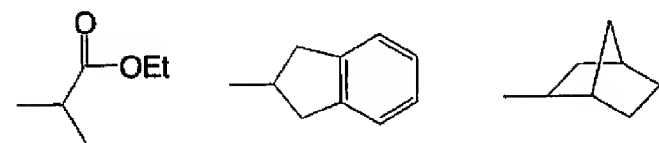
【化3】



20



30



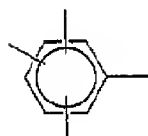
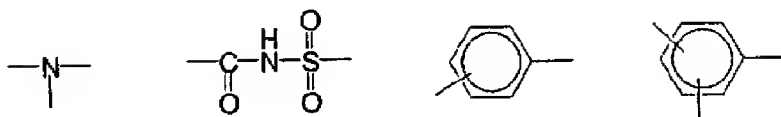
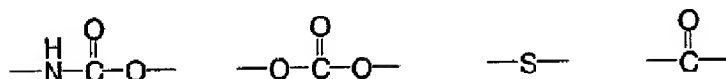
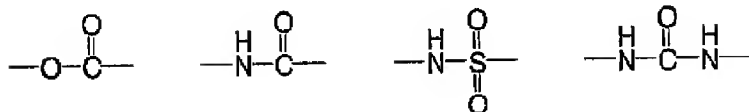
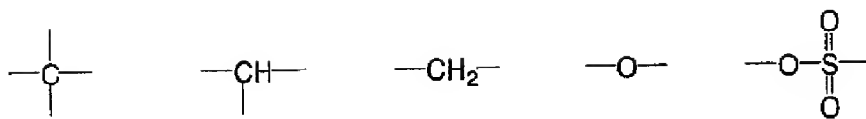
【0034】

また、前記一般式(1)のしで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

40

【0035】

【化4】



多価ナフタレン、多価アントラセン

【 0 0 3 6 】

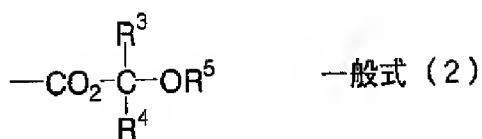
多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、セーブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明において、熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れているアルコキシアルキルエステル基としては、下記一般式(2)で表されるものである。

【 0 0 3 8 】

【化 5】



【 0 0 3 9 】

式中  $R^3$  は水素原子を表し、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 18 個以下のアルキル基を表し、 $R^5$  は炭素数 18 個以下のアルキル基を表す。また、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  の内の 2 つが結合して環を形成してもよい。特に、 $R^4$  及び  $R^5$  が結合して 5 又は 6 員環を形成することが好ましい。

【0040】

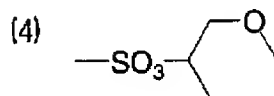
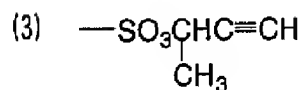
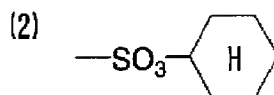
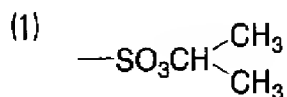
以上、本発明における熱又は酸により疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式 (1) で表される 2 級のアシルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式 (1) ~ (2) で表される官能基〔官能基 (1) ~ (18)〕の具体例を以下に示す。

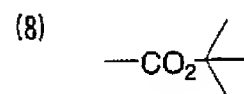
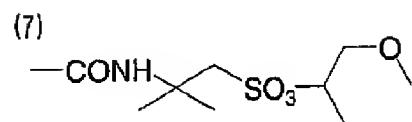
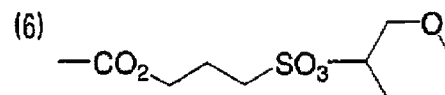
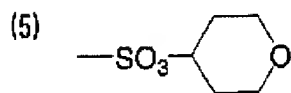
【0041】

10

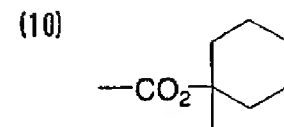
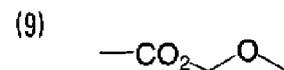
【化 6】



20



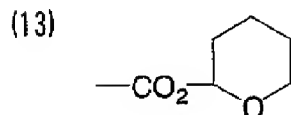
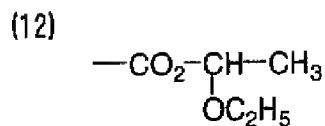
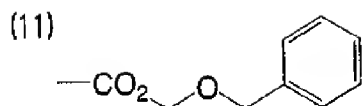
30



40

【0042】

【化 7】



10

## 【0043】

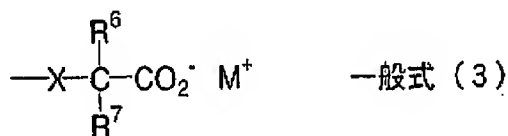
( (A) 熱又は酸により親水性から疎水性に変化する官能基 )

本発明において、熱又は酸により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基、例えば、特開平10-296895号及び米国特許第6,190,880号に記載のオニウム塩基を含むポリマー、特にアンモニウム塩を含むポリマーを挙げることができる。具体的なものとして、(メタ)アクリロロオキシアルキルトリメチルアンモニウムなどを挙げることができる。また、下記一般式(3)で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられるが、これらの例示に特に限定されるものではない。

## 【0044】

20

## 【化8】



## 【0045】

(式中、Xは-O-、-S-、-Se-、-NR<sup>8</sup>-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-PO-、-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-、-CS-を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は各々独立して1価の基を表し、Mは陽電荷を有するイオンを表す。)

30

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>の具体例としては、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-R<sup>10</sup>、-OR<sup>10</sup>、-OCOR<sup>10</sup>、-OCOOR<sup>10</sup>、-OCONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、-OSO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>、-COR<sup>10</sup>、-COOR<sup>10</sup>、-CONR<sup>10</sup>R<sup>14</sup>、-NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、-NR<sup>10</sup>-COR<sup>11</sup>、-NR<sup>10</sup>-COOR<sup>11</sup>、-NR<sup>10</sup>-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-SR<sup>10</sup>、-SOR<sup>10</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>、-SO<sub>3</sub>R<sup>10</sup>等が挙げられる。

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

## 【0046】

これらのうち、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>として好ましいのは、具体的には、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基である。

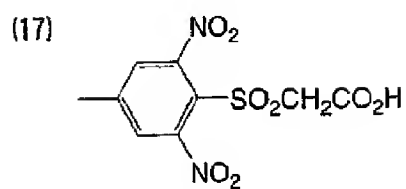
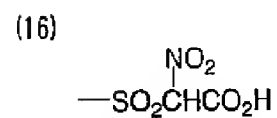
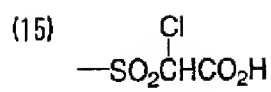
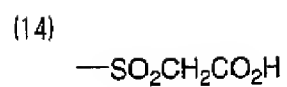
40

Mの具体例としては、前述のような陽電荷を有するイオンが挙げられる。

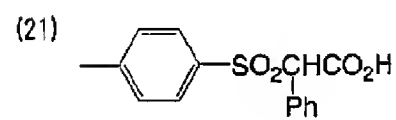
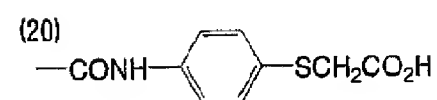
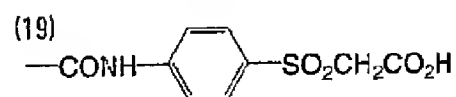
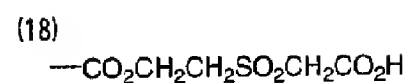
前記一般式(3)で表される官能基の具体例〔官能基(14)～(31)〕を以下に示す。

## 【0047】

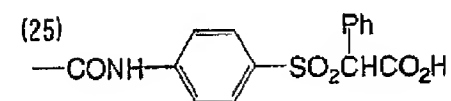
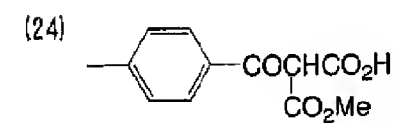
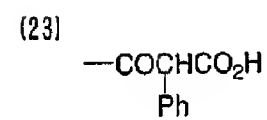
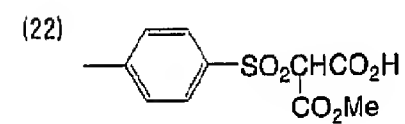
## 【化9】



10



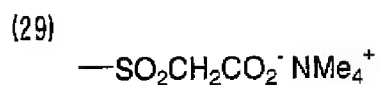
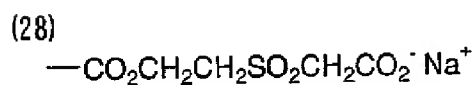
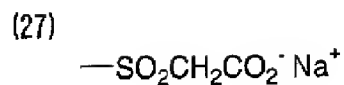
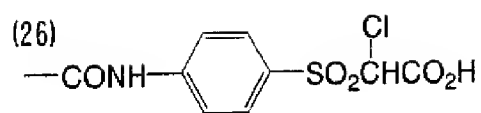
20



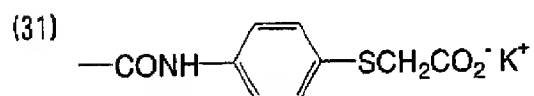
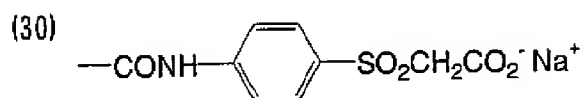
30

【 0 0 4 8 】

【 化 1 0 】



10



20

## 【0049】

本発明における極性変換基を有する高分子化合物は、上記のような官能基を有するモノマー1種の単独重合体であっても、2種以上の共重合体であっても良い。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であっても良い。

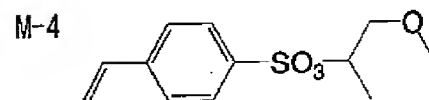
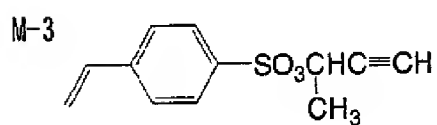
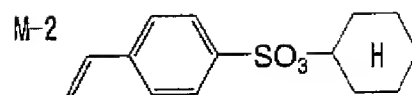
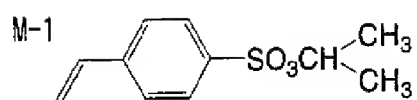
なお、上記のような官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

(前記一般式(1)～(2)で表される官能基を有するモノマーの具体例〔例示モノマー(M-1)～(M-15)〕)

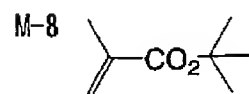
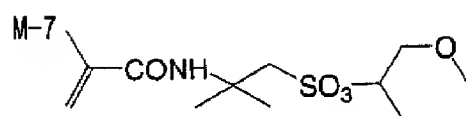
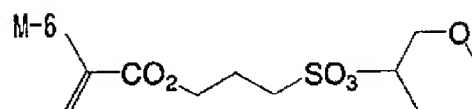
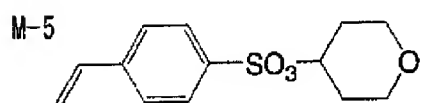
30

## 【0050】

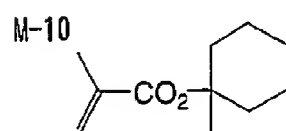
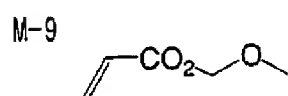
## 【化11】



10



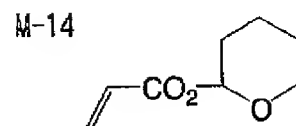
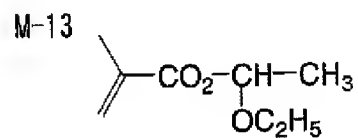
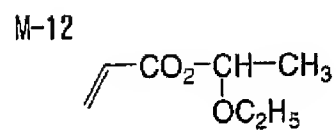
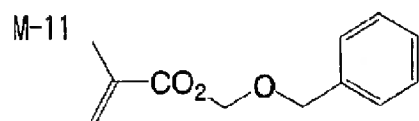
20



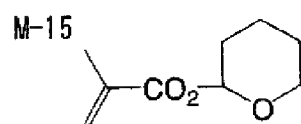
【 0 0 5 1 】

30

【 化 1 2 】



40



50



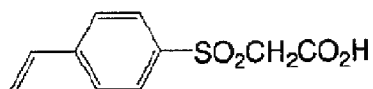
【 0 0 5 2 】

(前記一般式(3)で表される官能基を有するモノマーの具体例〔例示モノマー(M-16)～(M-33)〕)

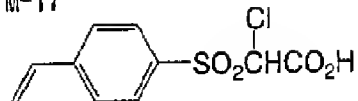
【 0 0 5 3 】

【 化 1 3 】

M-16

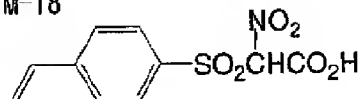


M-17

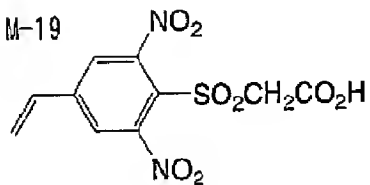


10

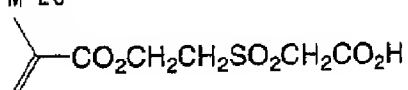
M-18



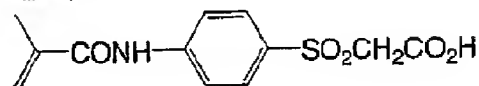
M-19



M-20

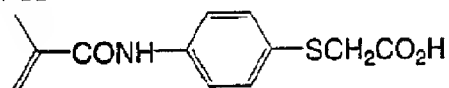


M-21

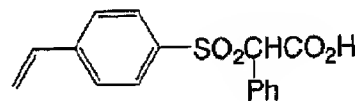


20

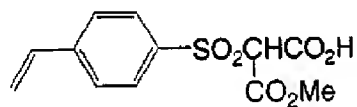
M-22



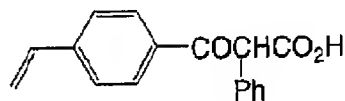
M-23



M-24

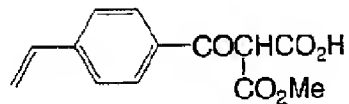


M-25



30

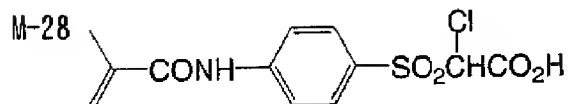
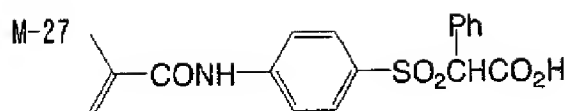
M-26



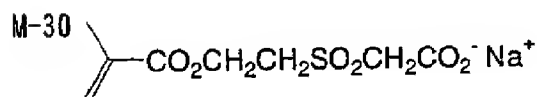
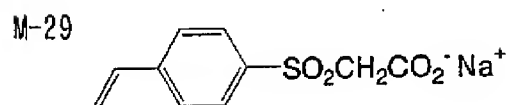
40

【 0 0 5 4 】

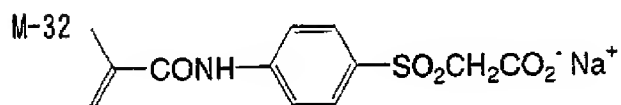
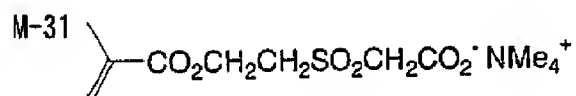
【 化 1 4 】



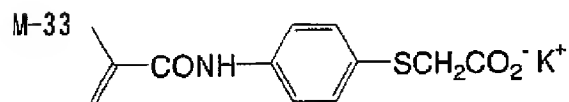
10



20



30



40

## 【 0 0 5 5 】

(光熱変換物質)

上述の極性変換基を有する高分子化合物を用いたパターン形成材料の表面に親／疎水性領域を形成する際、付与するエネルギーが I R レーザなどの光エネルギーであれば、該光エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換物質を、パターン形成材料のどこかに含有させておくことが好ましい。光熱変換物質を含有させておく部分としては、例えば、パターン形成層、中間層、基材のいずれでもよく、更には、中間層と基材との間に光熱変換物質層を設け、そこに添加してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

50

用い得る光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に好ましいのは、エネルギー付与に使用する赤外線レーザーの露光波長である760nmから1200nmに極大吸収波長を有する染料、顔料又は金属微粒子である。

#### 【0057】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【0058】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換アリアルペンゾ（チオ）ビリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているビリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ビリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

#### 【0059】

使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

#### 【0060】

これらの染料又は顔料は、光熱変換物質含有層全固形分の0.01～50質量％、好ましくは0.1～10質量％、染料の場合特に好ましくは0.5～10質量％、顔料の場合特に好ましくは3.1～10質量％の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が0.01質量％未満であると感度が低くなり、また50質量％を越えると光熱変換物質含有層の膜強度が弱くなる。

## 【0061】

〔(B) 光により親疎水性が変化する官能基〕

親疎水性が変化する官能基の中でも、700nm以下の光照射により、その極性を変化させるものがある。このような(B)光により親疎水性が変化する官能基(極性変換基：700nm以下の光に感応する極性変換基)は、赤外線などの長波長露光や熱によらず、所定の波長の光照射により直接に、分解、開環或いは二量化反応が生じること、高感度で極性が変化することを特徴とする。以下、700nm以下の光照射により、親疎水性が変化する官能基について説明する。(B)光により親疎水性が変化するタイプの極性変換基も、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

10

## 【0062】

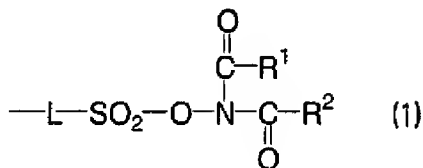
〔(B) 光により疎水性から親水性に変化する官能基〕

(B) 光により疎水性から親水性に変化する官能基としては、例えば、下記一般式(1)～(7)で表される官能基を用いることができる。

本発明において、光により疎水性から親水性に変化する官能基としては、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

## 【0063】

【化15】



20

## 【0064】

(一般式(1)式中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表す。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。)

## 【0065】

前記一般式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

30

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表されるアルキル基は、炭素原子数1～8の範囲であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、フロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソフロピル基、イソブチル基、S-ブチル基、セーブチル基、シクロヘキシル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、(n=1～4)のユニットで互いに結合していてもよい。

これらの中でも、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、(n=1～4)のユニットで互いに結合してなる環構造であることが特に好ましい。

40

## 【0066】

また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表されるアルキル基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

50

## 【0067】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表される芳香族環基は、炭素原子数6～14の範囲であることが好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メシチル基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

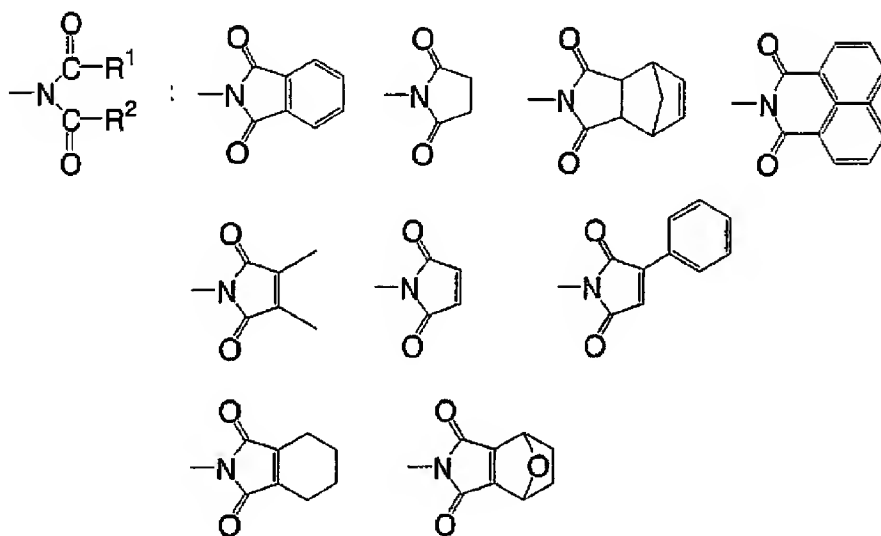
また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表される芳香族環基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

## 【0068】

上記のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のより具体的な例としては、結合するカルボニル基、及び、該カルボニル基に結合する窒素原子を含めた末端の構造が下記式で表されるものが特に好ましい。

## 【0069】

## 【化16】



## 【0070】

また、前記一般式(1)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、上記のLと同義である。その中でも、置換若しくは非置換の2価のベンゼン環基、又は、炭素原子数1～8のアルキル基が好ましい。

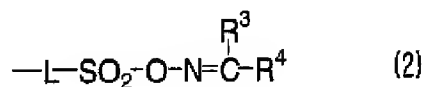
なお、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基も上記のLと同様である。

## 【0071】

本発明において、光により疎水性から親水性に変化する官能基としては、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

## 【0072】

## 【化17】



## 【0073】

(一般式(2)式中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。また、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに結合して環を形成してもよい)

## 【0074】

前記一般式(2)の $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に、一価の置換基を表し、具体的には、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、シアノ基、又は芳香族環基を表す。

$R^3$ 、 $R^4$ がアルキル基である場合は、炭素原子数1~8の範囲であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、S-ブチル基、セ-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基などが挙げられ、また、 $R^1$ 及び $R^2$ が、 $-(CH_2)_n-$ 、( $n=1\sim4$ )のユニットで互いに結合していてもよい。

これらの中でも、 $R^3$ 、 $R^4$ は、メチル基、 $-(CH_2)_n-$ 、( $n=1\sim4$ )のユニットで互いに結合してなる環構造、又はシアノ基であることが特に好ましい。

## 【0075】

また、 $R^3$ 、 $R^4$ で表されるアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、又はシアノ基は、それぞれ、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

## 【0076】

$R^3$ 、 $R^4$ で表される芳香族環基は、炭素原子数6~14の範囲であることが好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メシチル基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

また、 $R^3$ 、 $R^4$ で表される芳香族環基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

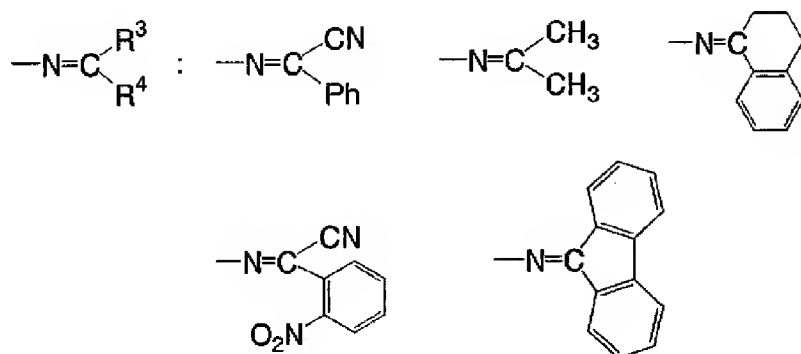
中でも、 $R^3$ 、 $R^4$ は、少なくとも1個のニトロ基を有し、かつ、置換若しくは非置換であってもよい炭素原子数6~14の芳香族環基であることがより好ましい。

## 【0077】

上記の $R^3$ 、 $R^4$ のより具体的な例としては、一般式(2)における $(-N=C)$ を含めた末端の構造が下記式で表されるものが特に好ましい。

## 【0078】

## 【化18】



40

50

## 【0079】

また、前記一般式(2)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、一般式(1)におけるLと同義であり、好ましい例も同様である。

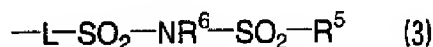
また、より具体的な連結基としては、前記一般式(1)で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式(1)において用いられるものと同様である。

## 【0080】

本発明において、光により疎水性から親水性に変化する官能基としては、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

## 【0081】

## 【化19】



## 【0082】

(一般式(3)式中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表す。)

## 【0083】

前記一般式(1)のR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族環基を表す。また、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、ポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表されるアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などの炭素原子数1～25の範囲の直鎖状のアルキル基、又は、イソプロピル基、セブチル基、ノブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの炭素原子数1～8の範囲の分岐状のアルキル基であることが好ましい。中でも、メチル基、エチル基、イソプロピル基、セブチル基よりが好ましい。

また、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表されるアルキル基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

## 【0084】

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表される芳香族環基としては、炭素環式芳香族環基と複素環式芳香族環基を含む。炭素環式芳香族環基としては、炭素原子数6～19の範囲であることが好ましく、中でも、フェニル基、ナフチル基、アセトラセニル基、ビレニル基、ビフェニル基、キシリル基、メシチル基などのベンゼン環が1環～4環のものがより好ましい。複素環式芳香族環基としては、炭素原子数8～20の範囲で、ヘテロ原子数を1～5含むものが好ましく、中でも、ピリジル基、フリル基、ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントニン基、カルバゾール基などがより好ましい。

また、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表される芳香族環基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

## 【0085】

また、前記一般式(3)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、一般式(1)

10

20

30

40

50

）におけるしと同義であり、好ましい例も同様である。

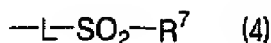
また、より具体的な連結基としては、前記一般式（１）で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式（１）において用いられるものと同様である。

【００８６】

本発明において、光により疎水性から親水性に変化する官能基としては、下記一般式（４）で表されるものが挙げられる。

【００８７】

【化２０】



【００８８】

（一般式（４）式中、Lはポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子からなる有機基を表す。R<sup>7</sup>はアルキル基又は芳香族環基を表す。）

【００８９】

前記一般式（４）のR<sup>7</sup>はアルキル基又は芳香族環基を表す。

R<sup>7</sup>で表されるアルキル基は、炭素原子数１～８の範囲であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓ-ブチル基、セ-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、１-メチルブチル基、イソヘキシル基、２-エチルヘキシル基、２-メチルヘキシル基、シクロペンチル基が挙げられる。

また、R<sup>7</sup>で表されるアルキル基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基などが挙げられる。

【００９０】

R<sup>7</sup>で表される芳香族環基は、炭素原子数６～１４の範囲であることが好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メシチル基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

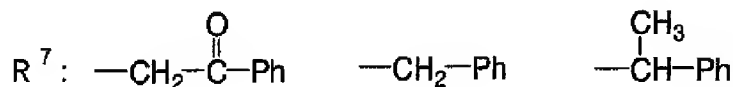
また、R<sup>7</sup>で表される芳香族環基は、置換若しくは非置換であってもよく、導入される置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられる。好ましい例としては、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基などが挙げられる。

【００９１】

上記のR<sup>7</sup>のより具体的な例としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【００９２】

【化２１】



【００９３】



また、前記一般式(4)のLで表される非金属原子からなる多価の連結基は、一般式(1)におけるLと同義であり、好ましい例も同様である。

また、より具体的な連結基としては、前記一般式(1)で示されている構造単位が組み合わさって構成されるものと同様である。また、多価の連結基が置換基を有する場合、その置換基としては、前記一般式(1)において用いられるものと同様である。

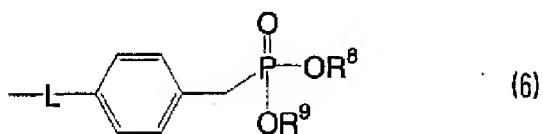
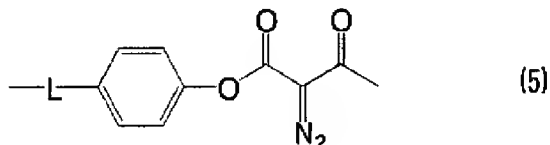
【0094】

また、本発明における極性変換基としては、下記一般式(5)～一般式(7)で表される文献記載の公知の官能基を挙げることもできる。

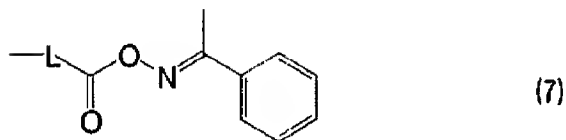
【0095】

【化22】

10



20



30

【0096】

前記一般式(5)は、P. Jagannathan著、SPIE(1994)、2195ページに記載のキノンジアジドポリマーである。

前記一般式(6)は、M. L. Schilling著、Macromol(1995)、110ページに記載のホスホン酸ポリマーである。一般式(6)式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～5のアルキル基を表す。

前記一般式(7)は、M. Tsunooka著、J. Polym. Sci., Chem. Ed、(1996)、2181ページに記載のオキシムエステル基含有ポリマーである。

【0097】

((B) 光により親水性から疎水性に変化する官能基)

40

((B) 光により親水性から疎水性に変化する官能基としては、例えば、ビスビリジニオエチレン基が挙げられる。

【0098】

〔支持体〕

本態様の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料に用いられる支持体は、前述の極性変換基を有する高分子化合物の末端が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合した表面グラフト層と該高分子化合物の末端が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合できるような支持体表面を有するものである。先に述べたように、支持体の表面自体がこのような特性を有していてもよく、このような特性を有する中間層を支持体表面に設けてもよい。

50

## 【0099】

(支持体表面或いは中間層)

このような支持体表面は、前記表面グラフト層をグラフト合成して設けるのに適した特性を有していれば、無機層、有機層のいずれでもよい。また、本態様においては、薄層の高分子化合物からなるパターン形成層により親疎水性の変化を発現するため表面の極性は問題ではなく、親水性であっても、また、疎水性であってもよい。

このような中間層においては、特に、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法により本態様の薄層ポリマーを合成する場合には、有機表面を有する層であることが好ましく、特に有機ポリマーの層であることが好ましい。また有機ポリマーとしてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、メラミン系樹脂、フォルマリン樹脂などの合成樹脂、ゼラチン、カゼイン、セルロース、デンプンなどの天然樹脂のいずれも使用することができ、光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法などではグラフト重合の開始が有機ポリマーの水素の引き抜きから進行するため、水素が引き抜かれやすいポリマー、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂などを使用することが、特に製造適性の点で好ましい。

このような中間層は、後述の基材を兼ねていても良く、また必要に応じて支持体上に設けられた中間層であってもかまわない。

## 【0100】

(基材)

本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料に使用され、前記特性を備えた支持体表面を有する基材は、寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。本態様に使用される基材としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも、前記中間層を兼ねることが出来るポリエステルフィルムが特に好ましい。

## 【0101】

基材としてアルミニウム板を使用する場合には、必要に応じて粗面化処理、陽極酸化処理などの公知の表面処理を行なってもよい。

また、他の好ましい態様であるポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムを基材として用いる場合にも、パターン形成層の形成性、パターン形成層との密着性の観点から、粗面化処理を施されたものを用いることが好ましい。

更に、本態様の導電性パターン材料に使用される基材が、前記中間層を兼ねる場合は、前記中間層において詳述した樹脂材料からなるフィルムそのものを用いることができ、この場合には、前記のようにパターン形成層を構成する高分子化合物が直接化学結合している支持体表面が粗面化されていることが好ましい。

## 【0102】

粗面化した支持体を用いる場合には、その表面性状は以下の条件を満たすものであることが好ましい。

粗面化された支持体の好ましい状態としては、2次元粗さパラメータの中心線平均粗さ（ $R_a$ ）が0.1～1 $\mu\text{m}$ 、最大高さ（ $R_z$ ）が1～10 $\mu\text{m}$ 、十点平均粗さ（ $R_{\text{平均}}$ ）が1～10 $\mu\text{m}$ 、凹凸の平均間隔（ $S_m$ ）が5～80 $\mu\text{m}$ 、局部山頂の平均間隔（ $S$ ）が5～80 $\mu\text{m}$ 、最大高さ（ $R_t$ ）が1～10 $\mu\text{m}$ 、中心線山高さ（ $R_p$ ）が1～10 $\mu\text{m}$ 、中心線谷深さ（ $R_v$ ）が1～10 $\mu\text{m}$ の範囲が挙げられ、これらのひとつ以上の条件を満た

すものが好ましく、全てを満たすことがより好ましい。

#### 【0108】

〔パターン形成、及び金属（微粒子）膜の形成〕

次に、このようにして得られた第1及び第2の態様に係る導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料のパターン形成、及び、金属薄膜又は金属微粒子吸着領域（以下、適宜、金属（微粒子）膜と称する）の形成方法について説明する。

本態様の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料のパターン形成機構において、前記パターン形成層中の高分子化合物の極性変換基が、加熱、又は 射線照射などのエネルギー付与領域において極性変換し、正又は負の電荷を有するようになる。そして、負の電荷を有する領域には、金属イオンがそのイオン吸着性により吸着し、そして、吸着した金属イオンを還元することで、該領域に金属単体が析出し、金属薄膜が形成される。対して、正の電荷を有する領域には、金属塩を含有する溶液、又は金属塩が溶解した溶液を、その溶液ごと含浸させて、その含浸した溶液に含まれる金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元することで、該領域に金属単体が析出し、金属薄膜が形成される。これらの結果、金属（微粒子）膜が形成されることになり、連続層の場合には、導電性領域となる。また、非加熱領域、又は 射線未照射領域においては、パターン形成層がそのままの表面状態に残存することになり、金属イオン又は金属塩は吸着、含浸せず、金属（微粒子）膜は形成されない。従って、金属薄膜が導電性領域となる場合には、この領域は非導電性の絶縁領域となる。

#### 【0104】

（書き込み）

本態様の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料への画像様（パターン）の書き込みは、光などの 射線の照射或いは加熱により行われる。また、光照射の一態様として、前記光熱変換物質を併用するタイプであれば、赤外線領域のレーザー光等の走査露光による加熱により、パターン形成することも可能である。

パターン形成に用いる方法としては、加熱、露光等の 射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。例えば、赤外線レーザー、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、γ線などの電子線照射、サーマルヘッドによる熱的な記録などが可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またγ線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

一般的に用いられる具体的な態様としては、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

#### 【0105】

一方、700nm以下の光に感応する極性変換基を用いた場合には、パターン形成層内において、極性変換を生起させる、即ち、前述の極性変換基を分解、開環或いは二量化させて、親疎水性を変化させることの可能なものであれば、いずれの光照射の手段も使用できる。例えば、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射を使用することが可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等が挙げられる。

#### 【0106】

コンピュータのデジタルデータによるダイレクトパターン形成を行うためには、レーザー露光により極性変換を生起させる方法が好ましい。レーザーとしては、炭酸ガスレーザー、窒素レーザー、Arレーザー、He/Neレーザー、He/Cdレーザー、Krレーザー等の気体レーザー、液体（色素）レーザー、ルビーレーザー、Nd/YAGレーザー等の固体レーザー、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザー等の半導体レーザー、KrFレーザー、XeClレーザー、XeFレーザー、Ar<sub>2</sub>等のエキシマレーザー等を使用することができる。

#### 【0107】

10

20

30

40

50

<支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第2の態様>以下、本発明に用いられる支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第2の態様について説明する。

第2の態様は、支持体上に、重合性基を有する親水性化合物を支持体上に接触させ、画像様に 射線の照射を行うことにより該支持体表面に親水性化合物が直接結合してなる親水性パターン層をパターン形成層として備えるものである。

#### 【0108】

〔表面グラフトによる親水性パターン層の形成〕

第2の態様における親水性パターン層（パターン形成層）においては、支持体上に、重合性基を有する親水性化合物を接触させ、エネルギーを付与することにより親水性化合物の重合性基と支持体とが化学結合を生成するため、強固で耐久性に優れ、高い親水性を有する親水性領域を形成することができる。このような結合の形成を表面グラフトと称する。これは、第1の態様に係るパターン形成層で説明した表面グラフト重合と呼ばれる手段に準じるものであり、第1の態様ではグラフトされる高分子化合物が極性変換基を有するものであったが、本態様では、重合性の親水性化合物を含有する組成物を接触させながら、支持体表面に生成する活性種に直接結合させるものである。

この接触は、支持体を、重合性の親水性化合物を含有する液状の組成物中に浸漬することで行ってもよいが、導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料の取り扱い性や製造効率の観点からは、後述するように、重合性の親水性化合物を含有する組成物を主成分とする層を支持体表面に、塗布法により形成することが好ましい。

#### 【0109】

以下に、エネルギー付与による表面グラフトの形成について説明する。

本態様においては、親水性領域の形成は、表面グラフト重合と呼ばれる方法により行われる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に、光、電子線などの従来公知の方法にてエネルギーを付与することにより活性種を与え、これによって重合を開始する別の重合性化合物を更に重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が表面を形成するときには表面グラフト重合と呼ばれる。

#### 【0110】

通常は、基材を構成するPETなどの支持体表面を直接、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、親水性基を有する表面層を得ることができる。本態様の好ましい態様では、支持体に予め重合開始能を有する化合物を添加すること、このような活性点の形成を低エネルギーで容易に行うことができ、且つ、生成する活性点も多いため、簡易な方法により、より高い親水性を有する表面を形成することができる。

#### 【0111】

光照射などによりグラフト重合を生じさせる方法自体は、公知の方法を適用することができる。光グラフト重合の具体的方法としては特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を本態様においても使用することができる。具体的には、支持体上に重合開始剤と重合性化合物からなる重合組成物をあらかじめ下塗りしておき、その上に重合性基を有する親水性化合物を接触させ光照射する方法である。また、親水性化合物をパターン状に形成する他の手段として、T. Matsuda, Y. Nakayama, Langmuir 1999 Vol 15 Page 5560、及び、Macromolecules 1996 Vol 29 Page 6622記載のごとくN、N-ジエチルチオカルバメート基を有するポリマー基材を使用し、これに親水性モノマーを接触させパターン状に露光することにより表面グラフト重合を起こさせ、ポリアクリル酸を表面に固定した親水性パターン層を形成する方法も適用することができる。

表面グラフトを作成する方法の中でも、エネルギー付与を光照射により行う光グラフト法をとることが好ましい。

## 【0112】

(重合性基を有する親水性化合物)

本態様に用いられる重合性基を有する親水性化合物とは、後述の親水性モノマー、又は該親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー、コポリマーに、重合性基として、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基を導入したラジカル重合性基含有親水性化合物を指し、この化合物は、少なくとも末端又は側鎖に重合性基を有するものであり、特に末端に重合性基を有するものが好ましく、更に、末端及び側鎖に重合性基を有するものが好ましい。

## 【0113】

このようなエチレン付加重合性不飽和基を導入したラジカル重合性基含有親水性化合物は以下のように合成できる。

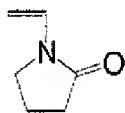
合成方法としては、親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、親水性化合物の官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法が挙げられる。特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性化合物の官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

## 【0114】

上記ラジカル重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有する親水性化合物の合成に用いられる親水性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン(下記構造)などのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

## 【0115】

## 【化23】



## 【0116】

親水性モノマーと共重合するアリル基含有モノマーとしては、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、二重結合前駆体を有するモノマーとしては2-(3-クロロ-1-オキソプロポキシ)エチルメタクリレートが挙げられる。

親水性モノマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基及びエポキシ基などの官能基との反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどがある。

## 【0117】

末端及び／又は側鎖に重合性基を持つ親水性化合物の好ましい例として、親水性マクロモノマーが挙げられる。本態様に用いられるマクロモノマーの製造方法は、例えば、平成1

10

20

30

40

50

年 9 月 20 日にアイビーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」(編集者 山下雄也)の第 2 章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。本態様で用いられる親水性のマクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本態様に用いられるマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらのマクロモノマーのうち有用な分子量は 250 ~ 10 万の範囲で、特に好ましい範囲は 400 ~ 3 万である。

#### 【0118】

(上記親水性マクロモノマーとの併用に有用な親水性モノマー)

また、上記重合性基を有する親水性マクロモノマーに、更に、親水性モノマーを添加しても良い。親水性モノマーを添加することにより重合率を上げることができる。

親水性モノマーの添加量は、全ての重合性基を有する親水性化合物中、固形分で 0 ~ 60 質量%が好ましい。60 質量%以上では塗布性が悪く均一に塗布できないので不適である。

末端及び/又は側鎖に重合性基を有する親水性化合物と併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の電荷を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の電荷に解離し得る酸性基を有するモノマーが挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本態様において、親水性マクロモノマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることが出来る。

#### 【0119】

例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、8-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、8-スルホプロピレン(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、などを使用することができる。また2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メタクリロイルオキシエチルカルバミン酸アスパラギン酸の如き分子中にアミノ酸骨格を有するモノマー、グリコキシエチルメタクリレートの如き分子中に糖骨格を有するモノマーなども有用である。

## 【0120】

このような親水性化合物を含有する組成物に使用する溶剤は、主成分である前記親水性マクロモノマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和し得る溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、フロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

## 【0121】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、 $n$ -ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、 $n$ -ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

組成物を液状のまま接触させる場合には、任意に行うことができるが、塗布法により親水性化合物組成物塗布層を形成する場合の塗布量は固形分換算で  $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  が好ましく、特に  $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましい。 $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では十分な表面親水性を得ることができず、また  $10 \text{ g/m}^2$  を超えると均一な塗布膜が得にくいための、いずれも好ましくない。

## 【0122】

## 〔支持体〕

本態様に用いられる支持体とは、前述の重合性基を有する親水性化合物の末端又は側鎖が直接又は幹高分子化合物を介して化学的に結合できるような支持体表面を有するものである。支持体自体がこのような特性を有していてもよく、このような特性を有する中間層を支持体上に設けてもよい。ここで用いる支持体表面或いは中間層及び支持体の基材は前記、パターン形成方法の第1の態様において、挙げたものと同様のものを好適に用いることができる。

また、本態様においても、パターン形成層の形成性、パターン形成層との密着性の観点から、前記親水性化合物が直接化学結合している支持体として、その表面が粗面化されているものを用いることが好ましく、粗面化した基材を用いる場合の表面性状は前記の条件を満たすものであることが好ましい。

## 【0123】

## 〔重合開始能を発現する層〕

なお、本態様（第2の態様）においては、前記支持体表面に、エネルギーを付与することにより重合開始能を発現する化合物として、重合性化合物と重合開始剤を添加し、中間層或いは支持体表面として重合開始能を発現する層を形成することが、活性点を効率よく発生させ、パターン形成感度を向上させるという観点から好ましい。

重合開始能を発現する層（以下、適宜、重合性層と称する）は、必要な成分を、それらを溶解可能な溶媒に溶解し、塗布などの方法で支持体表面上に設け、加熱又は光照射により硬膜し、形成することができる。

## 【0124】

（ $\alpha$ ）重合性化合物

重合性層に用いられる重合性化合物は、支持体との密着性が良好であり、且つ、活性光線照射などのエネルギー付与により上層に含まれる、末端及び／又は側鎖に重合性基を有する親水性化合物が付加し得るものであれば特に制限はないが、中でも、分子内に重合性基を有する疎水性ポリマーが好ましい。

このような疎水性ポリマーとしては、具体的には、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポ

10

20

30

40

50

リペンタジエンなどのジエン系単独重合体、アリル（メタ）アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートなどのアリル基含有モノマーの単独重合体；

更には、前記のポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリペンタジエンなどのジエン系単量体又はアリル基含有モノマーを構成単位として含む、スチレン、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリルなどとの二元又は多元共重合体；

不飽和ポリエステル、不飽和ポリエポキシド、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリル、高密度ポリエチレンなどの分子中に炭素-炭素二重結合を有する線状高分子又は8次元高分子類；などが挙げられる。

なお、本明細書では、「アクリル、メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合、「（メタ）アクリル」と表記することがある。

重合性化合物の含有量は、重合性層中、固形分で0～100質量%の範囲が好ましく、10～80質量%の範囲が特に好ましい。

#### 【0125】

##### （b）重合開始剤

本態様における重合性層にはエネルギー付与により重合開始能を発現させるための重合開始剤を含有することが好ましい。ここで用いられる重合開始剤は、所定のエネルギー、例えば、活性光線の照射、加熱、電子線の照射などにより、重合開始能を発現し得る公知の熱重合開始剤、光重合開始剤などを目的に応じて、適宜選択して用いることができる。中でも、熱重合よりも反応速度（重合速度）が高い光重合を利用することが製造適性の観点から好適であり、このため、光重合開始剤を用いることが好ましい。

本態様に用い得る光重合開始剤は、照射される活性光線に対して活性であり、重合性層に含まれる重合性化合物と、上層に含まれる末端又は側鎖に重合性基を有する親水性化合物とを重合させることが可能なものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤などを用いることができる。

#### 【0126】

そのような光重合開始剤としては、具体的には、例えば、パーセトリセーブチルトリクロアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン（4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、の如きケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類、などが挙げられる。

重合開始剤の含有量は、重合性層中、固形分で0.1～70質量%の範囲が好ましく、1～40質量%の範囲が特に好ましい。

#### 【0127】

上記重合性化合物及び重合開始剤を塗布する際に用いる溶媒は、それらの成分が溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃～150℃程度のもを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50質量%が適当である。



## 【0128】

重合性層を支持体上に形成する場合の塗布量は、乾燥後の重量で、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$  が好ましく、更に、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$  が好ましい。塗布量  $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では十分な重合開始能を発現できず、親水性化合物のグラフト化が不十分となり、所望の親水性を得られない懸念があり、塗布量が  $20 \text{ g/m}^2$  を超えると膜性が低下する傾向になり、膜剥がれを起こしやすくなるため、いずれも好ましくない。

## 【0129】

上記のように、支持体表面上に上記の重合性層形成用の組成物を塗布などにより配置し、溶剤を除去することにより成膜させて重合性層を形成するが、このとき、加熱及び／又は光照射を行って硬膜することが好ましい。特に、加熱により乾燥した後、光照射を行って予備硬膜しておく、重合性化合物のある程度の硬化が予め行なわれるので、親水性化合物のグラフト化を達成した後、重合性層ごと脱落するといった事態を効果的に抑制し得るため好ましい。ここで、予備硬化に光照射を利用するのは、前記光重合開始剤の項で述べたのと同様の理由による。

加熱温度と時間は、塗布溶剤が十分乾燥し得る条件を選択すればよいが、製造適正の点からは、温度が  $100^\circ\text{C}$  以下、乾燥時間は 30 分以内が好ましく、乾燥温度  $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、乾燥時間 10 分以内の範囲の加熱条件を選択することがより好ましい。

## 【0130】

加熱乾燥後に所望により行われる光照射は、後述するパターン形成に用いる光源を用いることができるが、引き続き行われる親水性パターン層の形成と、エネルギー付与により実施される重合性層の活性点とグラフト鎖との結合の形成を阻害しないという観点から、重合性層中に存在する重合性化合物が部分的にラジカル重合しても、完全にはラジカル重合しない程度に光照射することが好ましく、光照射時間については光源の強度により異なるが、一般的には 30 分以内であることが好ましい。このような予備硬化の目安としては、溶剤洗浄後の膜残存率が 10 % 以上となり、且つ、予備硬化後の開始剤残存率が 1 % 以上であることが、挙げられる。

## 【0131】

〔親水性パターン層（パターン形成層）の形成方法〕

次に、このようにして得られた第 2 の態様に係る導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料の親水性パターン層の形成方法について説明する。

親水性パターン層の形成方法において、エネルギー付与方法には特に制限はなく、支持体表面に活性点を生じさせ、重合性基を有する親水性化合物との結合し得るエネルギーを付与できる方法であれば、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様の露光に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、リスフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

親水性パターン層の形成に用いる方法としては、先に第 1 の態様において挙げた各種の書き込み方法が本態様においても同様に好ましく適用できる。

## 【0132】

このようにエネルギー付与を行うことで支持体表面に発生した活性点と、重合性基を有する親水性化合物とが重合して、運動性の高い親水性グラフト鎖からなる親水性パターン層が形成される。また、好ましい態様として、末端及び側鎖に重合性基を有する親水性化合物を添加することで、支持体と結合したグラフト鎖の側鎖の重合性基に更に、親水性グラフト鎖が結合することで、枝分かれを有するグラフト鎖構造が形成され、運動性が高い親水性グラフトの形成密度、運動性ともに飛躍的に向上するため、さらなる高い親水性が発現するものである。

## 【0133】

<支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第 3 の態様> 以下、本発明に用いられる支持体表面に直接結合し得る化合物を用いたパターン形成方法の第 3 の態様について説明する。

第3の態様は、支持体上に、光熱変換物質及びバインダーを含有する感光層と、該感光層表面に親水性基を有する高分子化合物が直接結合してなる親水性層と、からなる親水性パターン形成層を備えるものである。

#### 【0134】

##### 〔感光層〕

本態様における感光層は、上記の第2の態様のように、活性点を効率よく発生させ、パターン形成感度を向上させるという観点において支持体上に設けられる重合開始能を発現する層と同様の機能を有し、親水性層と、支持体と、の密着性を向上させることが可能である。

このような感光層は、後述する光熱変換物質とバインダーとを含有することを要し、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

本態様においては、照射されたレーザー光等の射線が、光熱変換物質に吸収され熱に変換して感光層のアブレーションを起こし、これにより感光層が除去（溶融、分解、揮発、燃焼、等）されることに伴って、後述する親水性層をも除去されることによって、親／疎水性領域が感光層表面に選択的に形成されるものである。

また、本態様においては、感光層中に、エネルギーを付与することにより重合開始能を発現する化合物として重合性化合物と重合開始剤とを添加し、該感光層を重合開始能を発現する層として形成することが、感光層表面に活性点を効率よく発生させ、パターン形成感度を向上させるという観点から好ましい。

前記感光層を重合開始能を発現する層として形成するには、必要な成分を、それらを溶解可能な溶媒に溶解し、塗布などの方法で支持体表面上に設け、加熱又は光照射により硬膜すればよい。

以下に、前記感光層に含有され得る成分について説明する。

#### 【0135】

##### （バインダー）

本態様におけるバインダーは、塗膜性、膜強度、及びアブレーションの効果を高める目的で使用されるものであり、光熱変換物質との相溶性、或いは、光熱変換物質の分散性を考慮して適宜選択される。

前記バインダーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸やイタコン酸等の不飽和酸と、（メタ）アクリル酸アルキル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等との共重合体；ポリメチルメタクリレートに代表されるメタクリル酸アルキルやアクリル酸アルキルの重合体；（メタ）アクリル酸アルキルとアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン等との共重合体；アクリロニトリルと塩化ビニルや塩化ビニリデンとの共重合体；側鎖にカルボキシ基を有するセルロース変性物；ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン；フェノール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、及び／又はキシレノールとアルデヒド、アセトン等との縮合反応で得られるノボラック樹脂；エピクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル；可溶性ナイロン；ポリ塩化ビニリデン；塩素化ポリオレフィン；塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体；酢酸ビニルの重合体；アクリロニトリルとスチレンとの共重合体；アクリロニトリルとアタジエン及びスチレンとの共重合体；ポリビニルアルキルエーテル；ポリビニルアルキルケトン；ポリスチレン；ポリウレタン；ポリエチレンテレフタレートイソフタレート；アセチルセルロース；アセチルフロビオキシセルロース；アセチルブトキシセルロース；ニトロセルロース；セルロイド；ポリビニルブチラール；エポキシ樹脂；メラミン樹脂；フォルマリン樹脂等が用いられる。

なお、本明細書では、「アクリル、メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合、「（メタ）アクリル」と表記することがある。

#### 【0136】

前記バインダーの感光層中における含有量は、全感光層固形分中、5～95質量％が好ましく、10～90質量％がより好ましく、20～80質量％が更に好ましい。

#### 【0137】

10

20

30

40

50

## (重合性化合物)

前記重合性化合物としては、支持体との密着性が良好であり、且つ、活性光線照射などのエネルギー付与により、後述する重合性基を有する親水性化合物が付加し得るものであれば特に制限はないが、中でも、分子内に重合性基を有する疎水性ポリマーが好ましい。

前記重合性化合物としては、前記バインダーがこれを兼ねていてもよいし、前記バインダーとは異なる化合物であってもよい。

具体的には、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリペンタジエンなどのジエン系単独重合体、アリル(メタ)アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートなどのアリル基含有モノマーの単独重合体；

更には、前記のポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリペンタジエンなどのジエン系単量体又はアリル基含有モノマーを構成単位として含む、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルなどとの二元又は多元共重合体；

不飽和ポリエステル、不飽和ポリエポキシド、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリル、高密度ポリエチレンなどの分子中に炭素-炭素二重結合を有する線状高分子又は3次元高分子類；などが好適に挙げられる。

## 【0138】

前記重合性化合物をバインダー中に添加する場合の含有量は、全感光層固形分中、5～95質量%の範囲が好ましく、20～80質量%の範囲が特に好ましい。

## 【0139】

## (重合開始剤)

前記重合開始剤としては、所定のエネルギー、例えば、活性光線の照射、加熱、電子線の照射などにより、重合開始能を発現し得る公知の熱重合開始剤、光重合開始剤などを目的に応じて、適宜選択して用いることができる。中でも、熱重合よりも反応速度(重合速度)が高い光重合を利用することが製造適性の観点から好適であり、このため、光重合開始剤を用いることが好ましい。

本態様に用い得る光重合開始剤としては、照射される活性光線に対して活性であり、重合性層に含まれる重合性化合物と、上層に含まれる末端又は側鎖に重合性基を有する親水性化合物とを重合させることが可能なものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤などを用いることができる。

## 【0140】

上記光重合開始剤としては、具体的には、例えば、*p*-セーフチルトリクロロアセトフェノン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン(4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、の如きケトン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類、などが挙げられる。

## 【0141】

前記重合開始剤の含有量は、感光層中、固形分で0.1～70質量%の範囲が好ましく、1～40質量%の範囲が特に好ましい。

## 【0142】

## (光熱変換物質)

本態様における光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質であれば全て使用でき、より詳細には、上記の第1の態様に記載されている光熱変換物質と同様の染料及び顔料を用いることができる。

## 【0143】

用いられる染料又は顔料は、感光層全固形分の0.01～50質量%、好ましくは0.1～10質量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10質量%、顔料の場合特に好ましくは8.1～10質量%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が0.01

10

20

30

40

50

質量%未満であると感度が低くなる場合があり、また50質量%を越えると光熱変換物質含有層の膜強度が弱くなる場合がある。

#### 【0144】

(その他の添加剤)

本態様において、アブレーション効果を向上させる目的で、ニトロセルロースを感光層中に更に含有させることが好ましい。ニトロセルロースは、近赤外レーザー光を光吸収剤が吸収し発生した熱により分解し、効率よく低分子のガスを発生することにより、感光層の除去を促進する。

#### 【0145】

前記ニトロセルロースは、常法により精製した天然のセルロースを混酸で硝酸エステル化し、セルロースの構成単位であるグルコピラノース環に存在する3個の水酸基の部分にニトロ基を一部又は全部導入することによって得ることができる。

前記ニトロセルロースの硝化度としては、2~13が好ましく、10~12.5がより好ましく、11~12.5が更に好ましい。ここで、硝化度とは、ニトロセルロース中の窒素原子の質量%を表す。硝化度が著しく高いと、アブレーションの促進効果は高められるが、室温安定性が低下する傾向にある。また、ニトロセルロースが爆発性となり、パターン形成材料を作製する際のニトロセルロースの取り扱いに危険が伴う。硝化度が著しく低いと、アブレーションの促進効果が充分得られない。

#### 【0146】

また、ニトロセルロースの重合度は20~200が好ましく、25~150がより好ましい。重合度が著しく高いと、感光層の除去が不完全となる傾向にある。重合度が著しく低いと、感光層の塗膜性が不良になる傾向にある。ニトロセルロースの感光層における含有率は、感光層全固形成分に対して0~80質量%が好ましく、5~70質量%がより好ましく、30~70質量%が更に好ましい。

#### 【0147】

〔感光層の形成〕

前記感光層を塗布する際に用いる溶媒は、光熱変換物質、バインダー等の上記各成分が溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点40℃~150℃程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形成分の濃度は、2~50質量%が適当である。

#### 【0148】

前記感光層を支持体上に形成する場合の塗布量としては、乾燥後の重量で、0.05~10g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3~5g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【0149】

本態様においては、支持体表面上に上記の感光層形成用の組成物を塗布などにより配置し、溶剤を除去することにより成膜させて感光層を形成するが、このとき、加熱及び/又は光照射を行って硬膜することが好ましい。特に、加熱により乾燥した後、光照射を行って予備硬膜しておくと、重合性化合物のある程度の硬化が予め行なわれるので、親水性化合物のグラフト化を達成した後、感光層ごと脱落するといった事態を効果的に抑制しうるた

め好ましい。ここで、予備硬化に光照射を利用するのは、前記光重合開始剤の項で述べたのと同様の理由による。加熱温度と時間は、塗布溶剤が十分乾燥しうる条件を選択すればよいが、製造適正の点からは、温度が100℃以下、乾燥時間は30分以内が好ましく、乾燥温度40～80℃、乾燥時間10分以内の範囲の加熱条件を選択することがより好ましい。

#### 【0150】

加熱乾燥後に所望により行われる光照射は、後述するパターン形成に用いる光源を用いることができる。該光照射は、引き続き行われる親ノ疎水性パターンの形成と、エネルギー付与により実施される重合性層の活性点とグラフト鎖との結合の形成を阻害しないという観点からは、感光層中に存在する重合性化合物が部分的にラジカル重合しても、完全にはラジカル重合しない程度にすることが好まし。光照射時間については光源の強度により異なるが、一般的には30分以内であることが好ましい。このような予備硬化の目安としては、溶剤洗浄後の膜残存率が10%以上となり、且つ、予備硬化後の開始剤残存率が1%以上であることが、挙げられる。

10

#### 【0151】

##### 〔親水性層〕

第3の態様においては、前記感光層に、親水性基を有する高分子化合物が直接化学的に結合されてなる親水性層が形成される。該親水性基を有する高分子化合物としては、親水性グラフトポリマーであることが好ましい。また、本態様には、親水性グラフトポリマーが感光層表面上に直接結合したもの、感光層表面上に配置された幹高分子化合物を介して結合したもののいずれも包含される。

20

#### 【0152】

本態様における親水性グラフトポリマーの特徴は、ポリマーの末端が感光層表面に結合し、親水性を示すグラフト部分が実質的に架橋されていない構造を有することにある。この構造により、親水性を発現するポリマー部分の運動性が制限されることなく、高い運動性を保持できるという特徴を有する。このため、通常の架橋構造を有する親水性ポリマーに比較して、優れた親水性が発現されるものと考えられる。

このような親水性グラフトポリマー鎖の分子量は、 $M_w$  500～500万の範囲であり、好ましい分子量は $M_w$  1000～100万の範囲であり、更に好ましくは $M_w$  2000～50万の範囲である。

30

#### 【0153】

なお、本態様においては、親水性グラフトポリマー鎖が直接感光層表面に結合しているものを「表面グラフト」と称する。

本態様において、前記感光層表面に親水性基を有する高分子化合物を直接化学的に結合させて親水性表面を形成する方法としては、感光層とグラフトポリマーとを化学結合にて付着させる方法が挙げられ、その中でも、感光層を基点として重合性基を有する化合物を重合させグラフトポリマーとする方法、即ち、上記の第2の態様における親水性パターン層の形成方法と同様に、感光層上に、重合性基を有する親水性化合物を接触させ、エネルギーを付与し、親水性化合物の重合性基と基材表面とを化学結合させる方法が好ましい。

#### 【0154】

感光層と、グラフトポリマーと、を化学結合にて付着させる方法について説明する。

この方法においては、ポリマーの末端若しくは側鎖に感光層と反応する官能基を有するポリマーを使用し、この官能基と、基材表面の官能基とを化学反応させることでグラフトさせることができる。感光層と反応する官能基としては、感光層表面の官能基と反応し得るものであれば特に限定はないが、例えば、アルコキシシランのようなシランカップリング基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、エポキシ基、アリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基等を挙げることができる。ポリマーの末端若しくは側鎖に反応性官能基を有するポリマーとして特に有用な化合物は、トリアルコキシシリル基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、アミノ基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、カルボキシ基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、エ

40

50

ポキシ基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、イソシアネート基をポリマー末端に有する親水性ポリマーである。

また、この時に使用される親水性ポリマーとしては、親水性であれば特に限定はないが、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びこれらの塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルピロリドンなどを挙げることができる。その他、以下の表面グラフト重合で使用される親水性モノマーの重合体、若しくは親水性モノマーを含む共重合体を有利に使用することができる。

#### 【0155】

本態様における親水性層の形成として特に好ましい態様である、感光層を基点として重合性基を有する化合物を重合させグラフトポリマーとする方法について説明する。この方法は、重合性の親水性化合物を含有する組成物を接触させながら、基材表面に生成する活性種に直接結合させるものである

10

この方法においては、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。

グラフト重合とは、高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

表面グラフト重合法とは、プラズマ照射、光照射、加熱などの方法でエネルギーを付与することにより基材表面上に活性種を与え、感光層と接触するように配置された重合性基を有する化合物を重合によって基材と結合させる方法を指す。かかる接触の方法としては、感光層を備えた支持体を、重合性の親水性化合物を含有する液状の組成物中に浸漬することで行ってもよいが、導電性パターン材料の取り扱い性や製造効率の観点からは、重合性の親水性化合物を含有する組成物を主成分とする塗布液を基材表面に、塗布してもよい。

20

#### 【0156】

本態様を実施するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版（株）発行、P135には、表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS（株）、竹内監修、1999、2発行、P203、P695には、 $\gamma$ 線、電子線等の放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては、上記記載の文献、及びY. Ikada et al., Macromolecules Vol. 19, Page 1804 (1986)などに記載の方法を適用することができる。

30

通常は、感光層表面を直接、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と親水性基を有するモノマーとを反応させることにより親水性グラフトポリマーを有する表面、即ち、親水性表面を得ることができる。本態様においては、感光層に予め重合開始能を有する化合物を含ませること

40

で、このような活性点の形成を低エネルギーで容易に行うことができ、且つ、生成する活性点も多いため、簡易な方法により、より高い親水性表面を形成することもできる。光グラフト重合は、上記記載の文献のほかに、特開昭53-17407号公報（関西ペイント）や、特開2000-212813号公報（大日本インキ）に記載されるように、基材表面に光重合性組成物を塗布し、その後、水性ラジカル重合化合物とを接触させて光を照射することによっても実施することができる。

本態様においては、エネルギー付与を光照射により行う光グラフト法を用いることが好ましい。

#### 【0157】

（重合性基を有する親水性化合物）

本態様に好適に用いられる重合性基を有する親水性化合物としては、上記第2の態様にお

50

ける親水性パターン層を形成する際に用いられる重合性基を有する親水性化合物と同じものを用いることができる。また、重合性基を有する親水性化合物の中でも、好ましい例として挙げられる重合性基を有する親水性マクロモノマーとの併用に有用な親水性モノマーをも、同様に併用することができる。

更に、重合性基を有する親水性化合物を含有する組成物に使用する溶剤、添加剤、等も同様のものを用いることができる。

#### 【0158】

##### 〔親水性層の形成〕

本態様において、親水性層を形成する際に用いられるエネルギー付与方法には特に制限はなく、感光層表面に活性点を生じさせ、重合性基を有する親水性化合物との結合し得るエネルギーを付与する方法であれば、全面加熱、或いは、全面露光等の射線照射による方法のいずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

記録層の全面にエネルギーを付与する好ましい露光・加熱条件は、感光層に含まれる重合開始能を発現する化合物の重合開始能を発現させ、重合開始剤を活性化させるという点を目安に適宜選択することができる。

#### 【0159】

具体的な露光・加熱手段としては、例えば、赤外線レーザー、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、γ線などの電子線照射、サーマルヘッド、ヒートロール、非接触式ヒータや熱風等を用いた加熱手段の利用などによる熱的なエネルギー付与などが適用可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またγ線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

レーザー露光に用いるレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、窒素レーザー、Arレーザー、He/Neレーザー、He/Cdレーザー、Krレーザー等の気体レーザー、液体（色素）レーザー、ルビーレーザー、Nd/YAGレーザー等の固体レーザー、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザー等の半導体レーザー、Krfレーザー、XeClレーザー、XeFレーザー、Ar<sub>2</sub>等のエキシマレーザー等が挙げられる。中でも、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。

一般的に用いられる具体的な態様としては、加熱装置等による直接或いは間接的な全面加熱、赤外線レーザーによる走直露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などによる全面露光が好適に挙げられる。

#### 【0160】

また、活性光線の露光を行なう場合、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線露光が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250nm以上800nm以下であることが好ましい。

紫外線露光に用いる光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などがあげられる。

光照射の所要時間は目的とする親水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

#### 【0161】

このように支持体表面にエネルギー付与を行うことで感光層に発生した活性点と、重合性基を有する親水性化合物とが重合して、運動性の高い親水性グラフト鎖を有する親水性層が形成される。また、好ましい態様として、末端又は側鎖に重合性基を有する親水性ポリマーを過剰に添加することで、感光層と結合したグラフト鎖の他の重合性基に更に、親水性グラフト鎖が結合したり、感光層の活性点に複数のグラフト鎖が結合したりすることで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖が形成され、運動性が高い親水性グラフトの形成密度、運動性ともに飛躍的に向上するため、より高い親水性が発現するものである。

## 【0162】

## 〔支持体〕

本態様の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料に使用される支持体は、寸度的に安定な板状物であることが好ましく、具体的には、先に、第1の態様においてあげた基材と同様のもの挙げることができる。

また、本態様においても、その表面が粗面化されているものを用いることが好ましく、粗面化した基材を用いる場合の表面性状は前記の条件を満たすものであることが好ましい。

## 【0168】

## 〔パターン形成〕

次に、このようにして得られた本態様のパターン形成材料のパターン形成について説明する。

本態様におけるパターン形成機構では、画像様に射線の照射を行うことによりアブレーションが生じ、親水性表面が形成された感光層が除去されることにより疎水性の支持体が露出し親／疎水性領域（パターン）が形成される。

パターン形成に用いる方法としては、加熱、露光等の射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。例えば、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、γ線などの電子線照射、サーマルヘッドによる熱的な記録などが可能である。これらの光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またγ線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

## 【0164】

一般的に用いられる具体的な態様としては、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

コンピュータのデジタルデータによるダイレクトパターン形成を行うためには、レーザ露光によりアブレーションを生じさせる方法が好ましい。レーザとしては、炭酸ガスレーザ、窒素レーザ、Arレーザ、He/Neレーザ、He/Cdレーザ、Krレーザ等の気体レーザ、液体（色素）レーザ、ルビーレーザ、Nd/YAGレーザ等の固体レーザ、GaAs/GaAlAs、InGaAsレーザ等の半導体レーザ、KrFレーザ、XeClレーザ、XeFレーザ、Ar<sub>2</sub>等のエキシマレーザ等を使用することができる。中でも、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

## 【0165】

## 〔金属（微粒子）膜の形成〕

上記の第2及び第3の態様における方法により親水性領域のパターンが形成された後、かかる親水性領域に対して、金属イオン又は金属塩を付与させて、更に、その金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させて、金属薄膜又は金属微粒子吸着領域を形成する。

第2及び第3の態様において、金属イオン又は金属塩を付与させる方法としては、上記第1の態様と同様に、親水性領域を形成している親水性化合物によって、適宜、選択することができる。具体的には、（1）親水性領域を形成している親水性化合物が酸性基を有する場合、その親水性領域に金属イオンを吸着させる方法、（2）親水性領域を形成している親水性化合物がポリビニルピロリドンなどのように金属塩に対し親和性の高い場合、その親水性領域に、金属塩又は金属塩を含有する溶液を含浸させる方法、（3）親水性領域に、金属塩が含有する溶液、又は、金属塩が溶解した溶液に浸漬して、その親水性領域に金属イオン及び／又は金属塩を含む溶液を含浸させる方法、のいずれかの方法を、適宜、選択して用いることができる。特に、（3）の方法によれば、親水性化合物の性質が特に問われないため、所望の金属イオン又は金属塩を付与させることができる。

## 【0166】

<金属イオン及び金属塩>



次に、金属イオン及び金属塩について説明する。

本発明において、金属塩としては、親水性表面上に付与させるために適切な溶媒に溶解して、金属イオンと塩基（陰イオン）に解離されるものであれば特に制限はなく、 $M(NO_3)_n$ 、 $MCl_n$ 、 $M_2/n(SO_4)$ 、 $M_3/n(PO_4)$ （Mは、 $n$ 価の金属原子を表す）などが挙げられる。金属イオンとしては、上記の金属塩が解離したものを好適に用いることができる。具体例としては、例えば、Ag、Cu、Al、Ni、Co、Fe、Pdが挙げられ、導伝膜としてはAg、磁性膜としてはCoが好ましく用いられる。

#### 【0167】

金属イオン又は金属塩を親水性領域に付与する際に、（１）親水性領域を形成している親水性化合物が酸性基を有し、その親水性領域に金属イオンを吸着させる方法を用いる場合には、上記の金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を、親水性領域が存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中に親水性領域を有する基板を浸漬すればよい。金属イオンを含有する溶液を接触させることで、前記酸性基には、金属イオンがイオンのように吸着することができる。これら吸着を十分に行なわせるという観点からは、接触させる溶液の金属イオン濃度、或いは金属塩濃度は１～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～８０質量％の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、１～２４時間程度であることが好ましい。

10

#### 【0168】

金属イオン又は金属塩を親水性領域に付与する際に、（２）親水性領域を形成している親水性化合物がポリビニルピロリドンなどのように金属塩に対し親和性の高く、その親水性領域に、金属塩又は金属塩を含有する溶液を含浸させる方法を用いる場合には、上記の金属塩を微粒子状にして直接付着させる、又は金属塩が分散し得る適切な溶媒を用いて分散液を調製し、その分散液を、親水性領域が存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中に親水性領域を有する基板を浸漬すればよい。本発明で形成される親水性領域がグラフトポリマーよりなる場合、その保水性は非常に高い。その高い保水性を利用して、金属塩が分散した分散液を親水性領域に含浸させることができる。分散液の含浸を十分に行なわせるという観点からは、接触させる分散液の金属塩濃度、或いは金属塩濃度は１～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～８０質量％の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、１～２４時間程度であることが好ましい。

20

#### 【0169】

金属イオン又は金属塩を親水性領域に付与する際に、（３）親水性領域に、金属塩が含有する溶液、又は、金属塩が溶解した溶液に浸漬して、その親水性領域に金属イオン及び／又は金属塩を含む溶液を含浸させる方法を用いる場合には、上記の金属塩が分散し得る適切な溶媒を用いて分散液を調製するか、又は上記の金属塩を適切な溶媒で溶解し、解離した金属イオンを含むその溶液を調製し、その分散液又は溶液を、親水性領域が存在する基板表面に塗布するか、或いは、その溶液中に親水性領域を有する基板を浸漬すればよい。かかる方法においても、上述と同様に、グラフトポリマーにより親水性領域が形成される場合、高い保水性を利用して、分散液又は溶液を親水性領域に含浸させることができる。分散液又は溶液の含浸を十分に行なわせるという観点からは、接触させる分散液の金属塩濃度、或いは金属塩濃度は１～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～８０質量％の範囲であることが更に好ましい。また、接触時間としては、１～２４時間程度であることが好ましい。

30

40

#### 【0170】

##### 〔還元剤〕

本発明において、親水性領域に吸着又は含浸して存在する金属塩、或いは、金属イオンを還元し、金属（微粒子）膜を成膜するために用いられる還元剤としては、用いた金属塩化合物を還元し、金属を析出させる物性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、次亜リン酸塩、テトラヒドロホウ素酸塩、ヒドラジンなどが挙げられる。

これらの還元剤は、用いる金属塩、金属イオンとの関係で適宜選択することができるが、例えば、金属イオン、金属塩を供給する金属塩水溶液として、硝酸銀水溶液などを用いた

50

場合にはテトラヒドロホウ素酸ナトリウムが、二塩化パラジウム水溶液を用いた場合には、ヒドラジンが、好適なものとして挙げられる。

#### 【0171】

上記還元剤の添加方法としては、例えば、親水性領域が存在する基板表面に金属イオンや金属塩を付与させた後、水洗して余分な金属塩、金属イオンを除去した後、該表面を備えた基材をイオン交換水などの水中に浸漬し、そこに還元剤を添加する方法、該基材表面上に所定の濃度の還元剤水溶液を直接塗布或いは滴下する方法等が挙げられる。また、還元剤の添加量としては、金属イオンに対して、等量以上の過剰量用いるのが好ましく、10倍当量以上であることが更に好ましい。

#### 【0172】

還元剤の添加による均一で高強度の金属（微粒子）膜の存在は、表面の金属光沢により目視でも確認することができ、透過型電子顕微鏡、或いは、AFM（原子間力顕微鏡）を用いて表面を観察することで、その構造を確認することができる。また、金属（微粒子）膜の膜厚は、常法、例えば、切断面を電子顕微鏡で観察する方法により、容易に行なうことができる。

#### 【0173】

〔極性変換タイプの表面グラフト重合の極性と金属イオン又は金属塩との関係〕先に具体的に例示した一般式（1）で表されるアルキルスルホン酸エステル基などの如きアニオングラフト極性変換官能基を有するパターン形成層では、露光領域のみが選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する金属イオンを吸着させ、その吸着した金属イオンを還元させることで金属微粒子が析出する領域（連続層が形成される場合には、導電性の領域：配線）が形成される。このようなパターン形成機構を用いる場合には、露光部のみが極性変換して金属イオン吸着能を有するようになるため、単一の基板上に複数の異なる金属微粒子による領域（例えば、配線等）を順次形成することもできる。

支持体表面に極性変換基を有する第1の態様を例に挙げて説明すれば、このような基材を露光して、露光領域を親水性に変換し、親水性領域に1種の金属イオンを吸着させ、還元して第1の金属微粒子吸着領域を形成する。このとき、未露光部の極性変換基は影響を受けていないため、同じ基材に対して、再度、像様の露光を行って露光部に極性変換を生じさせて親水性領域を形成し、該領域に他の金属イオンを吸着させて還元し、金属を析出させることで第2の金属微粒子吸着領域を形成することができる。このように、段階的な像様露光により複数の異なる金属（微粒子）膜を有するパターンを同一基板上に形成することが可能となるものである。

#### 【0174】

〔親水性化合物結合タイプの親水性基の極性と金属イオン又は金属塩との関係〕前記第2の態様において得られる親水性パターン層がカルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する場合は、パターン部分が選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する金属イオンを吸着させ、その吸着した金属イオンを還元させることで金属（微粒子）膜領域（例えば、配線など）が形成される。

一方、得られる親水性パターン層が特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性を有する場合は、パターン部分が選択的に正の電荷を有するようになり、ここに金属塩を含有する溶液、又は金属塩が溶解した溶液を含浸させ、その含浸させた溶液の中の金属イオン又は金属塩中の金属イオンを還元させることで金属（微粒子）膜領域（配線）が形成される。

これらの金属イオンは、親水性表面の極性変換基或いは親水性基に付与（吸着）し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。

#### 【0175】

金属イオンを極性変換させた部分或いは親水性基に付与させる方法としては、金属イオン又は金属塩を溶解又は分散させた液を露光などにより像様に極性変換された支持体表面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に像様に極性変換された支持体表面を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の金属イオンを供

10

20

30

40

50

給し、極性変換基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、溶液又は分散液と支持体表面との接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることが更に好ましい。

#### 【0176】

前記金属イオンは1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

本発明で作製される金属微粒子パターンのパターン部は、SEM、AFMによる表面観察、断面観察より、表面グラフト膜中にぎっしりと分散している。また、作製される金属微粒子の大きさとしては、粒径1 $\mu$ m～1nmである。

上記手法で作製される金属微粒子パターンを導電性パターン材料として使用する場合、金属微粒子が密に吸着し、外見上金属薄膜を形成しているような場合には、そのまま用いることもできるが、効率のよい導電性の確保という観点からは、形成された金属微粒子パターンをさらに加熱処理することが好ましい。

加熱処理工程における加熱温度としては、100℃以上が好ましく、更には150℃以上が好ましく、特に好ましくは200℃程度である。加熱温度は、処理効率や支持体基材の寸法安定性などを考慮すれば400℃以下であることが好ましい。また、加熱時間に関しては、10分以上が好ましく、更には30分～60分間程度が好ましい。加熱処理による作用機構は明確ではないが、一部の近接する金属微粒子同士が互いに融着することで導電性が向上するものと考えている。

#### 【0177】

以上の方法で、形成された本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターン材料は、任意の基材表面に簡易な工程により作製することができ、耐久性に優れた高密度の金属（微粒子）膜パターンを有するものである。また、本発明の導電性パターン材料、及び、金属微粒子パターンは、高密度磁性ディスク、磁気ヘッド、磁気テープ、磁気シート、磁気ディスクなど、各種の用途が期待でき、その応用範囲は広い。また、さらに種々の回路形成用途にも使用でき、パターン形成手段を選択することで微細な導電性領域を形成することができるため、マイクロマシンや超LSIなどの回路形成を含む広い用途が期待される。

#### 【0178】

更に、支持体にPETなどの透明フィルムを使用した場合には、パターン形成された透明導電性フィルムとして使用することができる。このような透明導電性フィルムの用途としては、ディスプレイ用透明電極、調光デバイス、太陽電池、タッチパネル、その他の透明導電膜が挙げられるが、CRTやフラズマディスプレイにつける電磁波シールドフィルターとして特に有用である。このような電磁波シールドフィルターは高い導電性と透明性とを必要とするため、金属（微粒子）膜を格子状に設けることが好ましい。このような格子線幅は、20～100 $\mu$ m、開口部は50～600 $\mu$ m程度が好ましい。この格子は必ずしも規則正しく、直線で構成されていなくてもよく、曲線状で構成されていてもよい。本発明においては、このような任意のパターン形状の金属配線或いは金属微粒子吸着領域を容易に形成し得るため、目的に応じた種々の設定が可能である。

#### 【0179】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

##### 〔金属（微粒子）膜パターン材料の作製〕

膜厚0.188mmのコロナ処理されたポリエチレンテレフタレートフィルムを（製品名：M4100、東洋紡社製）を基材として用い、その表面に下記の組成をロット10番の塗布バーを使用して塗布し、100℃で1分乾燥し、膜厚1.6 $\mu$ mの赤外線吸収剤を含有する中間層を作成した。

#### 【0180】

(中間層塗布液)

・エポキシ樹脂	2 g
(エピコート、Yuka-skei Co., Ltd.)	
・赤外線吸収剤 (IR125 和光純薬剤)	0.2 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	9 g
・メチルエチルケトン	9 g

【0181】

中間層が形成された支持体表面を次の条件にてプラズマ処理して表面グラフト重合によるパターン形成層の形成を行った。

島津製作所製LCVD-01型プラズマ処理装置を用いて5.88Pa(0.04 Torr)のアルゴンガス雰囲気下にて10秒間処理後、空気に曝し、中間層表面にパーオキシド基を導入した。この膜を10wt%の $\alpha$ (スチレン-4-スルホン)酢酸Na塩水溶液に浸漬し、15分間アルゴンガスをバブルしたのち、7時間60℃に加温することによってグラフト重合を行った。グラフト重合後膜を3000mlのイオン交換水中につけ、グラフト重合以外のホモポリマーを除去することによりプラズマ処理により表面にグラフトされたパターン形成層を有するパターン形成材料Aを得た。

【0182】

(パターン形成)

得られたパターン形成材料Aを波長830nmの赤外光を発する赤外線レーザー(ビーム径20 $\mu$ m)にて像様に露光した。

【0183】

(金属(微粒子)膜の形成)

露光により、親/疎水性領域からなるパターンが形成されたパターン形成材料Aを、硝酸銀(和光純薬製)15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mlの蒸留水にパターン形成材料Aを浸漬し、その蒸留水中に、0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30ml滴下することにより、吸着している銀イオンを還元したところ、パターン形成材料Aの表面に均一なA $\gamma$ 金属膜(金属(微粒子)膜)が形成された。形成されたA $\gamma$ 金属膜は厚さ0.1 $\mu$ mであった。これにより、A $\gamma$ (微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Aを得た。

【0184】

[導電性の評価]

得られたA $\gamma$ (微粒子)膜のパターン部分の表面導電性をLORESTA-FP(三菱化学(株)製)を用いて四探針法により測定したところ、 $1.0 \times 10 \Omega/\square$ を示した。

【0185】

[金属薄膜の評価]

1. 膜強度(密着性)

A $\gamma$ (微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Aを、JIS 5400に順じて碁盤目テープ法により膜密着性を評価した。カットした碁盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、1目の剥離も見られず、基板との密着性が良好であることが確認された。

2. 耐久性

A $\gamma$ (微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Aの表面を、水で湿らせたい布(BEMCO T、旭化成工業社製)を用いて手で往復30回摺擦した。摺擦後に、目視にて表面を観察したところ、金属(微粒子)膜の剥がれなどは見られなかった。また、摺擦後の試料を前記と同様にして碁盤目テープ法により膜密着性を評価したところ、1目の剥離も見られず、摺擦後においても金属(微粒子)膜は基板との密着性が低下せず、耐久性に優れることが確認された。

【0186】

[実施例2]

[金属(微粒子)膜パターン材料の作製]

厚さ0.3mmのJIS A-1050アルミニウム板を基材として用い、その表面に下記の光重合性組成物をロッドバー18番を用いて塗布し、80℃で2分乾燥し、膜厚6μmの中間層を形成した。

そして、中間層が形成された支持体を、400Wの高圧水銀灯（型番：UVL-400P、理工科学産業社製）を使用して、10分間照射し、予備硬化させた。

#### 【0187】

（中間層塗布液）

・アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 2g

（共重合モル比率80／20、平均分子量10万）

・エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート 4g 10

（IR125 和光純薬製）

・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.6g

・1-メトキシ-2-プロパノール 1.6g

#### 【0188】

予備硬化させた支持体を、アクリル酸（10wt%）及び過ヨウ素酸ナトリウム（NaIO<sub>4</sub>、0.01wt%）を含む水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で、上記の400Wの高圧水銀灯を使用し、30分間光照射した。光照射後、得られたフィルムをイオン交換水でよく洗浄し、アクリル酸がグラフトされた支持体を得た。

#### 【0189】

次に、水1リットルと、N-エチル-N'（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩4.0gと、N-ヒドロキシスクシンイミド6gと、からなる水溶液を調製し、そこにアクリル酸がグラフトされた支持体を1時間浸漬し、エステル変換を行った。その後、更に、2-ニトロベンジルフェノール6gを加え、反応させて、光分解性官能基を有するポリマーからなるパターン形成層を有するパターン形成材料Bを得た。 20

#### 【0190】

（パターン形成）

得られたパターン形成材料Bを波長400nmの青色光を発するレーザー（ビーム径20μm）にて像様に露光した。

#### 【0191】

（金属（微粒子）膜の形成）

露光により、親／疎水性領域からなるパターンが形成されたパターン形成材料Bを、硝酸銀（和光純薬製）15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mlの蒸留水にパターン形成材料Bを浸漬し、その蒸留水中に、0.2Mのテトラヒドロウソ酸ナトリウムを30ml滴下することにより、吸着している銀イオンを還元したところ、パターン形成材料Bの表面に均一なAμ金属（微粒子）膜が形成された。形成されたAμ（微粒子）膜は厚さ0.1μmであった。これを300℃、2時間加熱し、Aμ金属（微粒子）膜パターン材料Bを得た。 30

#### 【0192】

〔導電性の評価〕

得られたAμ金属（微粒子）膜パターン部分の表面導電性を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $1.0 \times 10^0 \Omega/\square$ を示した。 40

#### 【0193】

〔金属（微粒子）膜の評価〕

1. 膜強度（密着性）  
実施例1と同様の方法で、Aμ（微粒子）膜が形成された金属（微粒子）膜パターン材料Bの膜密着性を評価した。カットした基盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、1目の剥離も見られず、基板との密着性が良好であることが確認された。

2. 耐久性  
実施例1と同様の方法で、Aμ（微粒子）膜が形成された金属（微粒子）膜パターン材料Bの耐久性を評価した。指擦後に、目視にて表面を観察したところ、金属（微粒子）膜の 50

剥がれなどは見られなかった。また、摺擦後の膜密着性を評価したところ、1目の剥離も見られず、耐久性に優れることが確認された。

【0194】

〔実施例3〕

〔金属（微粒子）膜パターン材料の作製〕

実施例2と同様にして作製した中間層を有するアルミニウム基板を準備し、その表面アクリル酸をロッドバー#6を用いて塗布し、塗布面を厚さ25 $\mu$ mのPETフィルムでラミネートした。

【0195】

（パターン形成）

そして、この上にクロムを蒸着したマスクパターンを重ね、上からUV光を照射（400W高圧水銀灯：UVL-400P、理工科学産業（株）製、照射時間30秒）した。光照射後、マスクとラミネートフィルムを取り除き、水洗することによりポリアクリル酸がパターン状にグラフトされた親水性パターン層（パターン形成層）を有するパターン形成材料Cを得た。

【0196】

（金属（微粒子）膜の形成）

露光により、親/疎水性領域からなるパターンが形成されたパターン形成材料Cを、硝酸銀（和光純薬製）15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mlの蒸留水にパターン形成材料Cを浸漬し、その蒸留水中に、0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30ml滴下することにより、吸着している銀イオンを還元したところ、パターン形成材料Cの表面に均一なAg金属（微粒子）膜が形成された。形成されたAg（微粒子）膜は厚さ0.2 $\mu$ mであった。これを300℃、2時間加熱し、金属（微粒子）膜パターン材料Cを得た。

【0197】

〔導電性の評価〕

得られたAg金属（微粒子）膜のパターン部分の表面導電性を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $8.0 \times 10^{-1} \Omega/\square$ を示した。

【0198】

〔金属（微粒子）膜の評価〕

1. 膜強度（密着性）  
実施例1と同様の方法で、Ag（微粒子）膜が形成された導電性パターン材料Cの膜密着性を評価した。カットした基盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、1目の剥離も見られず、基板との密着性が良好であることが確認された。

2. 耐久性

実施例1と同様の方法で、Ag金属（微粒子）膜が形成された導電性パターン材料Cの耐久性を評価した。摺擦後に、目視にて表面を観察したところ、金属（微粒子）膜の剥がれなどは見られなかった。また、摺擦後の膜密着性を評価したところ、1目の剥離も見られず、耐久性に優れることが確認された。

【0199】

〔実施例4〕

〔金属（微粒子）膜パターン材料の作製〕

実施例2で用いたものと同じアルミニウム基材上に、下記の光重合性組成物をロッド17番の塗布バーを使用して塗布し、80℃で2分乾燥させた。次に、塗布層が形成されたフィルムに、400W高圧水銀灯（UVL-400P、理化学産業（株）製）を使用し、上からUV光を10分間照射し、予備硬化させた（感光層の形成）。

【0200】

（光重合性組成物）

・アクリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体  
（モル比率80/20、分子量10万）

48

10

20

30

40

50

- ・エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート 4%
- (M210、東亜合成(株)製)
- ・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.6%
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 1.6%
- ・カーボンブラック(MA100、三菱化学(株)製) 2%

## 【0201】

次に、感光層が形成された支持体表面に、スルホン酸ナトリウムの水溶液(30wt%)をロッドバー#12を用いて塗布し、乾燥させることなく塗布面を25 $\mu$ mのPETフィルムでラミネートした。そして、この上からUV光を照射(400W高圧水銀灯 照射時間1分)した。光照射後、ラミネートフィルムを取り除き、水洗することによりスルホン酸ナトリウムがグラフトされたパターン形成層を有するパターン形成材料Dを得た。

10

## 【0202】

(パターン形成)

得られたパターン形成材料Dを波長880nmの赤外光を発する赤外線レーザー(ビーム径20 $\mu$ m)にて像様に露光した。このレーザー露光により、レーザー光を吸収した感光層はアブレーションを起こし、親水性層とともに除去され、親/疎水性領域からなるパターンが形成された。

## 【0203】

(金属(微粒子)膜の作製)

露光により、親/疎水性領域からなるパターンが形成されたパターン形成材料Dを、硝酸銀(和光純薬製)15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mlの蒸留水にパターン形成材料Dを浸漬し、その蒸留水中に、0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30ml滴下することにより、吸着している銀イオンを還元したところ、パターン形成材料Dの表面に均一なA% (微粒子)膜が形成された。形成された金属(微粒子)膜は厚さ0.2 $\mu$ mであった。これにより、A% (微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Dを得た。

20

## 【0204】

[導電性の評価]

得られたA% (微粒子)膜のパターン部分の表面導電性を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $1.0 \times 10^{-1} \Omega/\square$ を示した。

30

## 【0205】

[金属(微粒子)膜の評価]

## 1. 膜強度(密着性)

実施例1と同様の方法で、A% (微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Dの膜密着性を評価した。カットした基盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、1目の剥離も見られず、基板との密着性が良好であることが確認された。

## 2. 耐久性

実施例1と同様の方法で、A% (微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Dの耐久性を評価した。摺擦後に、目視にて表面を観察したところ、金属(微粒子)膜の剥がれなどは見られなかった。また、摺擦後の膜密着性を評価したところ、1目の剥離も見られず、耐久性に優れることが確認された。

40

## 【0206】

[実施例5]

[金属(微粒子)膜パターン材料の作製]

実施例2で用いたものと同じ光重合性組成物を塗布し、予備硬化したアルミニウム基材を、セーパチルアクリレート溶液(30重量%、溶媒:フロビレングリコールモノメチルエーテル(MFG))に浸漬し、アルゴン雰囲気下で400W高圧水銀灯を使用し30分間露光をした。

光照射後に得られたフィルムをフロビレングリコールモノメチルエーテル(MFG)で良く洗浄し、ポリセーパチルアクリレートがグラフトされたパターン形成層を有する金属(

50

微粒子)膜パターン形成材料Eを得た。

【0207】

(パターン形成)

得られた金属微粒子パターン形成材料Eの上に下記の溶液を塗布した。

・トリフェニルスルホニウムトリフラート 0.05g

・メチルエチルケトン(MEK) 1g

得られた金属(微粒子)膜の膜厚は0.5μmだった。

つぎに、得られた膜に400W高圧水銀灯を使用し1分間パターン露光をし、90℃、2分間後加熱を行った。その後得られた膜をメチルエチルケトン(MEK)にて洗浄し、露光部が親水性へ極性変換され、親/疎水性領域からなるパターンが形成された。

10

【0208】

(金属(微粒子)膜の作製)

露光により、親/疎水性領域からなるパターンが形成された金属(微粒子)膜パターン形成材料Eを、硝酸銀(和光純薬製)15質量%の水溶液に12時間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。その後、100mlの蒸留水にパターン形成材料Eを浸漬し、その蒸留水中に、0.2Mのテトラヒドロホウ素酸ナトリウムを30ml滴下することにより、吸着している銀イオンを還元したところ、金属微粒子パターン形成材料Eの表面に均一なAμ微粒子膜が形成された。形成されたAμ(微粒子)膜は厚さ0.05μmであった。これを300℃、2時間加熱し、金属微粒子パターン材料Eを得た。

【0209】

20

(導電性の評価)

得られたAμ(微粒子)膜のパターン部分の表面導電性を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $2.0 \times 10^{-1} \Omega/\square$ を示した。

(金属微粒子膜の評価)

1. 膜強度(密着性)

実施例1と同様の方法で、Aμ(微粒子)膜が形成された金属(微粒子)膜パターン材料Eの膜密着性を評価した。カットした基盤目に対するテープの引き剥がしテストを行ったところ、1目の剥離も見られず、基板との密着性が良好であることが確認された。

2. 耐久性

実施例1と同様の方法で、Aμ微粒子膜が形成された金属微粒子パターン材料Eの耐久性を評価した。摺擦後に、目視にて表面を観察したところ、金属薄膜の剥がれなどは見られなかった。また、摺擦後の膜密着性を評価したところ、1目の剥離も見られず、耐久性に優れることが確認された。

30

【0210】

(発明の効果)

本発明によれば、導電性が高く、応用範囲の広い導電性パターン材料及び、金属微粒子が高密度に分散され、耐久性に優れた金属微粒子分散層が所望のパターン状に形成された金属微粒子パターン材料を提供することができる。さらに、本発明の方法によれば、上記特性を有する導電性パターン材料や金属微粒子パターン材料を、生産性が高く、簡易な工程により作製することができ、金属配線材料や電磁波シールドの如く、高い導電性と任意のパターン形成を必要とする材料や磁気材料をはじめとする広範な用途が期待される。

40



---

フロントページの続き

(72)発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Ｆターム(参考) 2H096 AA26 AA27 AA30 HA30 JA04

2H097 CA17 LA09

5E343 AA16 AA22 AA38 BB25 CC46 EE02 EE32 EE36 EE37 GG11